BAND 121 MÄRZ 1951 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAY 7 '51

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit (mit 4 Abb.) 121

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Lange, H., Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen und der Benetzungsgeschwindigkeit (mit 3 Abb.) 130

Aus dem Institut für Chemische Technologie Farouk I Universität, Alexandria (Ägypten)

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 17. Mittlg.: Die Dichte von Zellulosefasern 135

Aus dem Institut für Chemische Technologie Farouk I Universität, Alexandria

Lauer, K., Zur Kenntnis von Zellulosefasern. 18. Mittlg.: Die Wärmetönung bei der Bildung der Zellulosehydrate I und III (mit 1 Abb.) 137

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der T. H. Hannover

Scheele, W. und Th. Timm, Über die Anwendung der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel in der Rheologie (mit 3 Abb.) . 140

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der T. H. Hannover

Scheele, W. und Th. Timm, Über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des nicht-Newtonschen Fließens bei Kettenpolymerisaten und ihrem Einfrierbereich (mit 2 Abb.) 144

Aus der Universität Allahabad, Indien, Chemistry Department

Prakash, S. und P. N. Saxena, Viskositätsänderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentration (mit 2 Abb.) 147

Schmidt, G. (Düren-Birkesdorf), Zur viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung (mit 2 Abb.) 151

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf

Mennenöh, S. und M. Fahnenbrock, Über elektronenmikroskopische Abbildung lebender Zähne mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens (mit 4 Abb.) 155

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter-Pázmány-Univ. Budapest

László, Z. (Budapest), Beiträge zu den elektroosmotischen Erscheinungen im Wechselfeld (mit 8 Abb.) 157

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

QD 549
K92

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Über elektrokinetische Transformation (mit 1 Abb.) . 162

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Die Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen und für Atomkerne 162

Tagungsberichte

Möllenstedt, G. (Mosbach/Baden), Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie in Paris vom 14. bis 22. September 1950 . . 163

Patentberichte

Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Flüssigkeitsfiltration 165

Bücherbesprechungen 168

Referate 172

Autorenregister 184

Sachregister 189

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Alexander, P. (London), Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern.

Altenburg, K. (Dresden), Die Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten (Zur molekularkinetischen Auffassung der Flüssigkeiten III)

Bozza, G. und E. Bonauguri (Mailand), Über die Doppelbrechung künstlicher Fasern.

Hermans, P. H. (Utrecht), Untersuchung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei Kunstseiden nach einer von E. Elöd angegebenen Methode.

Kruse, J. (Hamburg-Othmarschen), Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate.

Lauer, F. J. (Poppenhausen/Wasserkuppe), Natrium-Ätherosole.

Lösche, A. (Leipzig), Die Doppelbrechung von Eiweißlösungen bei (mechanischer) Rotation.

Preston, J. M. und G. D. Joshi (Manchester), Die Morphologie regenerierter Zellulosefäden

Peters, F. (Hagen/W.), Über Hohlraumsysteme I/1: Der Luftgehalt von Nitrozellulose- (Kollodium-) Gelen und Membranen.

Schultze, K. (Hamburg), Über die Randlinien- und Randwinkelhysteresen.

Sippel, A. (Freiburg/Br.), Zur Frage der Zellulosemodifikationen II. Die Verfeinerung des Wannenmodells der Zellulose.

EINBANDDECKEN

in Ganzleinen mit Prägung
für die Bände **118/119** und **120/121**
(jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind jetzt lieferbar. Preis **DM 3,50**

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt, Holzhofallee 35

Viskosimeter n/Dr. Kämpf
Mikroskope
für diagnostische u. Labor-Untersuchungen
Fabrikate bekannter Firmen
preiswert zu verkaufen
GEBR. KLEES, DÜSSELDORF
Worringerstrasse 10/12

Soeben erscheint:

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Dr. **Günther Schiemann**
Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istambul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: ca. DM 25,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat, gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 121 März 1951 Heft 3

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit (Aminoverbindungen)*)

Von H. Hoyer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. November 1950)

Überlegungen über Zusammenhänge zwischen Struktur und zwischenmolekularen Kräften von Oxyverbindungen haben kürzlich zur Auffindung einer allgemeinen Beziehung geführt, nach der sich Paare isomerer Stoffe, die sich durch die Anzahl der innermolekularen Wasserstoffbrücken voneinander unterscheiden, in der chromatographischen Säule an Silikagel oder Aluminiumoxyd aus Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln trennen[1]). Es war möglich, unter Benutzung nichtchromatographischer Erfahrungen die Bedingungen für eine rationelle chromatographische Trennmethode von vornherein anzugeben und damit also eines der Ziele der Entwicklung auf dem Gebiete der Chromatographie ein erstes Mal zu erreichen. Die Vorstellungen, die zur Voraussage der Trennungsbedingungen der untersuchten Oxyverbindungen benutzt wurden — z. B. die von der Bedeutung innermolekularer Wasserstoffbrücken für das Feld der zwischenmolekularen Kräfte, die von einem Molekül ausgehen —, lassen sich grundsätzlich auch auf Aminoverbindungen anwenden, denn wie die Hydroxylgruppen sind auch NH-Gruppen zur Bildung von Wasserstoffbrücken fähig. Wenn man darum auch grundsätzlich gleiches Verhalten analoger Paare von Oxy- und Aminoverbindungen in Bezug auf die Adsorptionsrangordnung erwarten wird, so wird man jedoch darauf gefaßt sein, Unterschiede zwischen beiden Substanzklassen zu finden, denn im Ultrarotspektrum, dem schärfsten Mittel zur Erfassung von Wasserstoffbrücken, unterscheiden sich Hydroxyl- und Aminogruppen insofern, als die Valenzschwingungsbanden von Hydroxylgruppen bei der Assoziation der OH-Gruppen oder deren Beteiligung an inneren Wasserstoffbrücken wesentlich stärkere Verschiebungen erleiden, als sie bei Aminoverbindungen zu beobachten sind, die die strukturmäßigen Voraussetzungen zur Bildung von Wasserstoffbrücken erfüllen[2]). Es ist darum trotz der Kenntnis des chromatographischen Verhaltens der Oxyverbindungen angebracht, auch die Chromatographie der Aminoverbindungen experimentell zu untersuchen. Das war wiederum an Anthrachinonderivaten gut möglich, denn auch viele Aminoanthrachinone haben so tiefe Farben, daß sie in der chromatographischen Säule leicht verfolgt werden können.

Da über die Rolle der inneren Wasserstoffbrücken auf die Trennbarkeit von Aminoverbindungen durch Adsorption noch nichts bekannt ist, war es das Ziel der Arbeit, diesen Einfluß zunächst einmal qualitativ zu ermitteln. Die Untersuchung der Einzelstoffe für sich, die zum Teil recht ähnlich sind, diente dazu, die hier interessierenden Stoffeigenschaften kennenzulernen, um — evtl. durch besondere Maßnahmen — Verwechslungen auszuschließen.

Einige Trennungen hydroxylhaltiger Substanzen wurden an einem hydroxylfreien Stoff (Kalzit) durchgeführt. Dies geschah um die Verwendbarkeit von Ergebnissen über orientierte Verwachsungen für die Voraussage von Adsorptionsrangordnungen zu prüfen und in der Hinsicht auf die Diskussion der chemischen Beschaffenheit der adsorbierenden Zentren der Silikageloberfläche.

A. Experimenteller Teil

In experimenteller Hinsicht wurde wie früher verfahren (Elutionsentwicklung). Der Nachweis, daß das benutzte Kalziumkarbonat Kalzit war, erfolgte durch Debye-Scherrer-Aufnahme.

*) zusammenfassend vorgetragen: Bunsentagung Marburg 1950 [s. Z. angew. Chem. **62**, 386 (1950)]

[1]) H. Hoyer, Kolloid-Z. **116**, 121 (1950); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 413 (1950)

[2]) H. Hoyer, Z. Elektrochemie angew. physik. Chem. **49**, 97 (1943)

I. Verhalten der Einzelstoffe im chromatographischen Rohr

1. Monosubstituierte Aminoanthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1-Methylamino-anthrachinon:
weinrote Lösung, im Rohr erikafarben, läuft durch.

2-Methylamino-anthrachinon:
kanariengelbe Lösung, im Rohr weingelb, wird adsorbiert.

1-Anilino-anthrachinon:
dunkelrote Lösung, im Rohr erikafarben, läuft durch.

2-Anilino-anthrachinon:
kanariengelbe Lösung, im Rohr weingelb, schiebt sich mit mäßiger Geschwindigkeit als breites Band durchs Rohr.

1-Benzoylamino-anthrachinon:
grünlich-gelbe Lösung, im Rohr grünlichgelb, wird adsorbiert, schiebt sich langsam als breites Band durchs Rohr.

2-Benzoylamino-anthrachinon:
schwach grünliche Lösung, im Rohr grünlich, wird adsorbiert.

1-(α-Naphthylamino)-anthrachinon:
violette Lösung, im Rohr erikafarben, verteilt sich breit übers Rohr.

2-(α-Naphthylamino)-anthrachinon:
grünlich-gelbe Lösung, im Rohr dunkel weingelb, wird adsorbiert.

1-(β-Naphthylamino)-anthrachinon:
violett-rote Lösung, im Rohr rotviolett, läuft als breites Band durchs Rohr.

1,5-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
violette Lösung, im Rohr rotviolett, läuft durch.

1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
tiefviolette Lösung, im Rohr violett, läuft durch.

1,5-Di-anilino-anthrachinon:
dunkelrote Lösung, im Rohr dunkelkirschfarben, läuft durch.

1,8-Di-anilino-anthrachinon:
rotviolette Lösung, im Rohr violett, läuft durch.

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1,4-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
schwarz-violette Lösung, im Rohr blauviolett, läuft durch.

1,5-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
dunkelrote Lösung, im Rohr rötlich, läuft durch.

1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
tiefviolette Lösung, im Rohr violett, läuft durch.

1,8-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon:
dunkelrote Lösung, im Rohr bläulich-violett, läuft durch.

1-Methylamino-anthrachinon:
weinrote Lösung, im Rohr hellrot-rosa, schiebt sich als breites Band durchs Rohr.

2. Nichtsubstituierte Aminoanthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1-Amino-anthrachinon:
gelbe Lösung, im Rohr gelborange, breites schnell wanderndes Band.

2-Amino-anthrachinon:
blaßgrünliche Lösung, im Rohr dunkel gelborange, wird adsorbiert.

1,2-Diamino-anthrachinon:
blaßorange Lösung, im Rohr blaustichig rot, wird adsorbiert.

1,4-Diamino-anthrachinon: violette Lösung, im Rohr blauviolett, wird adsorbiert.

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1,2-Diamino-anthrachinon:
blaßorange Lösung, im Rohr blaustichig rot, wird adsorbiert.

1,4-Diamino-anthrachinon:
violette Lösung, im Rohr violett, wird adsorbiert.

1,5-Diamino-anthrachinon:
goldgelbe Lösung, im Rohr hell ziegelrot, wird adsorbiert.

1,8-Diamino-anthrachinon:
rotorange Lösung, im Rohr hell ziegelrot, wird adsorbiert.

1,3-Diamino-anthrachinon:
blaßgelbe Lösung, im Rohr ockerfarben, wird adsorbiert.

1,6-Diamino-anthrachinon:
blaßgelbliche Lösung, im Rohr hell rotorange, wird adsorbiert.

c) Aluminiumoxyd als Füllung, Methylenchlorid als Lösungsmittel

2,7-Diamino-anthrachinon:
blaßgrünliche Lösung, im Rohr ockerfarben, wird adsorbiert.

2,3-Diamino-anthrachinon:
goldgelbe Lösung, im Rohr ockerfarben, wird adsorbiert.

3. Amino-nitro-anthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1-Amino-2-nitro-anthrachinon:
rotorange Lösung, im Rohr hell erikafarben. läuft durch.

1-Amino-4-nitro-anthrachinon:
gelborange Lösung, im Rohr ebenfalls gelborange, schiebt sich langsam als breites Band durchs Rohr.

1-Amino-5-nitro-anthrachinon:
gelborange Lösung, im Rohr blaß rot, wird adsorbiert.

1-Amino-6-nitro-anthrachinon:
goldorange Lösung, im Rohr erikafarben, wird adsorbiert.

1-Amino-8-nitro-anthrachinon:
goldorange Lösung, im Rohr rot, wird adsorbiert.

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1-Amino-6-nitro-anthrachinon:
rotorange Lösung, im Rohr rot, wird adsorbiert.

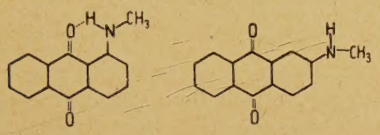
1-Amino-8-nitro-anthrachinon:
goldorange Lösung, im Rohr rot, wird adsorbiert.

II. Chromatographische Trennungen isomerer Stoffpaare

1. Alkylaminoanthrachinone, Arylaminoanthrachinone, Azylaminoanthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

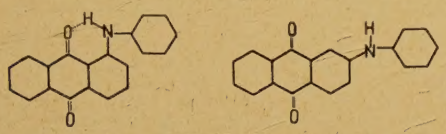
1- von 2-Methylamino-anthrachinon



(1)

1-Methylamino-anthrachinon läuft erikafarben durch
2-Methylamino-anthrachinon wird adsorbiert
Klare Trennung

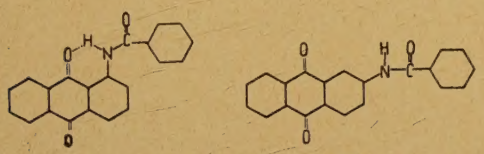
1- von 2-Anilino-anthrachinon



(2)

1-Anilino-anthrachinon läuft zuerst durch
2-Anilino-anthrachinon wandert langsam nach unter Ausbildung eines breiten Bandes. Klare Trennung

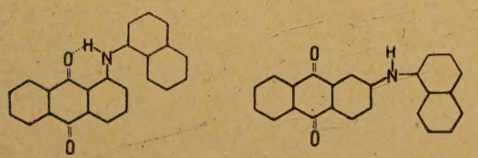
1- von 2-Benzoylamino-anthrachinon



(3)

1-Benzoylamino-anthrachinon wandert schneller als 2-Benzoylamino-anthrachinon. Klare Trennung.

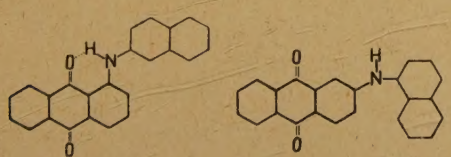
1- von 2-(α-Naphtylamino)-anthrachinon



(4)

1-(α-Naphtylamino)-anthrachinon läuft durch, 2-(α-Naphtylamino)-anthrachinon bleibt adsorbiert. Klare Trennung

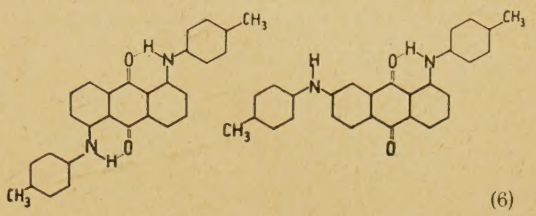
1-β- von 2-(α-Naphtylamino)-anthrachinon



(5)

1-(β-Naphtylamino)-anthrachinon läuft rotviolett durch.
2-(α-Naphtylamino)-anthrachinon wird dunkel weingelb adsorbiert. Klare Trennung

1,5- von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon

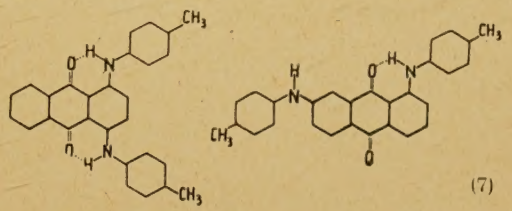


(6)

1,5-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon läuft durch, 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon wandert langsamer nach. Trennung auf Silicagel nicht ideal, da Rohrlänge (22 cm) zu kurz

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

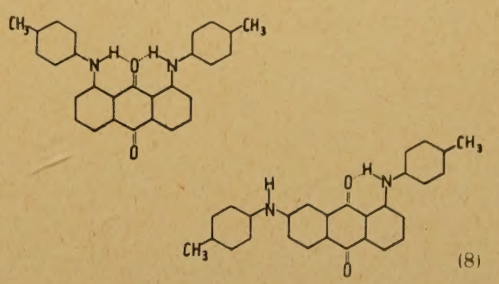
1,4- von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon



(7)

1,4-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon schiebt sich zuerst durchs Rohr, gefolgt von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon. Trennung erkennbar durch Ausbildung einer leeren Zone

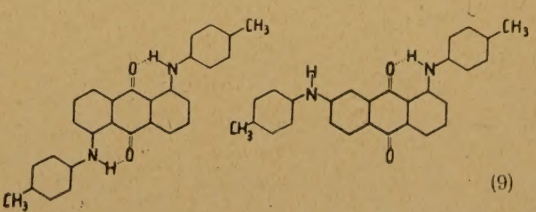
1,8- von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon



(8)

1,8-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon läuft vor 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon durchs Rohr. Ergebnis wurde durch Mengenvariation in 3 verschiedenen Versuchen bestätigt

1,5- von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon



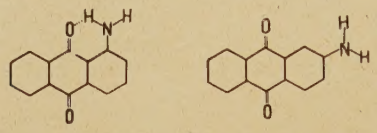
(9)

1,5-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon läuft zuerst durchs Rohr gefolgt von 1,7-Di-(p-Toluidino)-anthrachinon.
Klare Trennung

2. Unsubstituierte Aminoanthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

1- von 2-Amino-anthrachinon



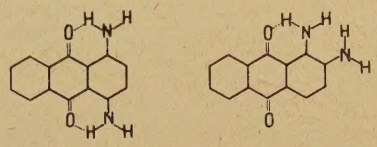
(10)

Klare Trennung beider Stoffe. 1-Amino-anthrachinon läuft voran

1,4- von 1,2-Diamino-anthrachinon:
Es wurde keine Trennung beobachtet; stark adsorbiert.

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

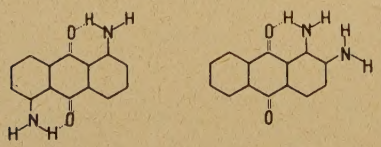
1,4- von 1,2-Diamino-anthrachinon



(11)

Die Stoffe trennen sich unter Ausbildung einer leeren Zone, 1,4-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,2-Diamino-anthrachinon

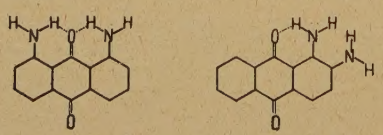
1,5- von 1,2-Diamino-anthrachinon



(12)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,5-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,2-Diamino-anthrachinon

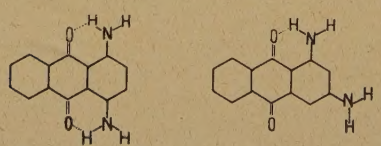
1,8- von 1,2-Diamino-anthrachinon



(13)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,8-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,2-Diamino-anthrachinon

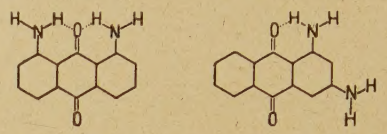
1,4- von 1,3-Diamino-anthrachinon



(14)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,4-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,3-Diamino-anthrachinon

1,8- von 1,3-Diamino-anthrachinon

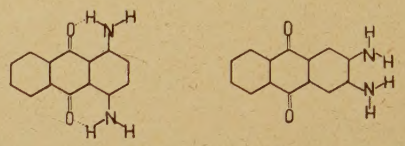


(15)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,8-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,3-Diamino-anthrachinon

c) Aluminiumoxyd als Füllung, Methylenchlorid als Lösungsmittel

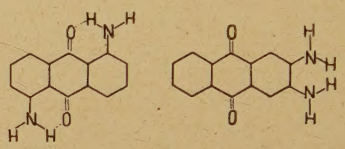
1,4- von 2,3-Diamino-anthrachinon



(16)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,4-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,3-Diamino-anthrachinon

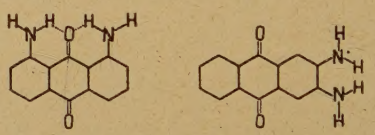
1,5- von 2,3-Diamino-anthrachinon



(17)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,5-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,3-Diamino-anthrachinon

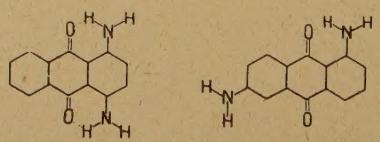
1,8- von 2,3-Diamino-anthrachinon



(18)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,8-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,3-Diamino-anthrachinon

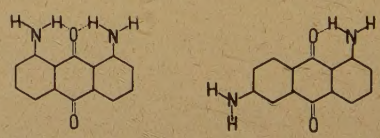
1,4- von 1,6-Diamino-anthrachinon



(19)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,4-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,6-Diamino-anthrachinon

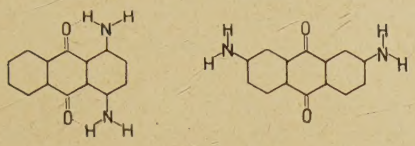
1,8- von 1,6-Diamino-anthrachinon



(20)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,8-Diamino-anthrachinon wandert vor 1,6-Diamino-anthrachinon

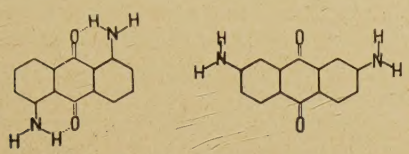
1,4- von 2,7-Diamino-anthrachinon



(21)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,4-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,7-Diamino-anthrachinon

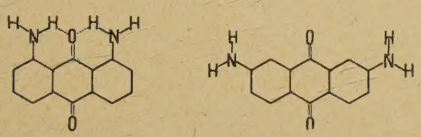
1,5- von 2,7-Diamino-anthrachinon



(22)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,5-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,7-Diamino-anthrachinon

1,8- von 2,7-Diamino-anthrachinon



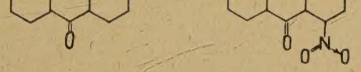
(23)

Klare Trennung durch Ausbildung einer leeren Zone. 1,8-Diamino-anthrachinon wandert vor 2,7-Diamino-anthrachinon

3. Nitroaminoanthrachinone

a) Kieselgel als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

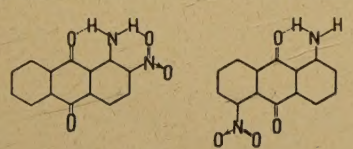
1-Amino-2-nitro- von 1-Amino-4-nitroanthrachinon



(24)

1-Amino-2-nitro-anthrachinon wandert vor 1-Amino-4-nitro-anthrachinon. Klare Trennung

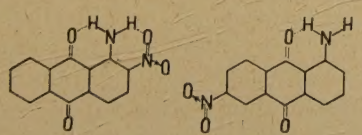
1-Amino-2-nitro- von 1-Amino-5-nitroanthrachinon



(25)

1-Amino-2-nitro-anthrachinon wandert vor 1-Amino-5-nitro-anthrachinon. Klare Trennung

1-Amino-2-nitro- von 1-Amino-6-nitroanthrachinon

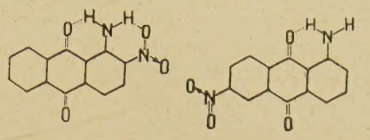


(26)

Die Farben in der Säule zeigen die Trennung in der erwarteten Reihenfolge an. Trennung wurde genauer an Aluminiumoxyd beobachtet, da Kieselgelsäule zu kurz.

b) Aluminiumoxyd als Füllung, Benzol als Lösungsmittel

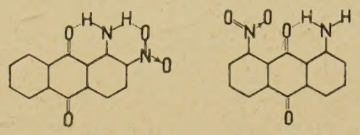
1-Amino-2-nitro- von 1-Amino-6-nitroanthrachinon



(27)

Klare Trennung, erkennbar durch Ausbildung einer leeren Zone

1-Amino-2-nitro- von 1-Amino-8-nitroanthrachinon



(28)

Klare Trennung, erkennbar durch Ausbildung einer leeren Zone

Die Adsorptionsrangordnung mußte wegen Fehlens an Farbunterschieden durch Mengenvariationen gesondert festgestellt werden. Die 1,2-Verbindung wandert in beiden Fällen zuerst durchs Rohr.

III. Chromatographische Trennung von Oxyanthrachinonen an Kalzit.

Kalzit als Adsorbens, Benzol als Lösungsmittel

In den folgenden Trennungen blieb jeweils die linksstehende Substanz adsorbiert, während die rechtsstehenden in jedem einzelnen Versuche schnell durch die Säule wanderten.

Dioxy-anthrachinone:

1,2-Dioxy-anthrachinon von 1,4-Dioxy-anthrachinon, 1,5-Dioxy-anthrachinon, 1,8-Dioxy-anthrachinon

1,3-Dioxy-anthrachinon von 1,4-Dioxy-anthrachinon, 1,5-Dioxy-anthrachinon, 1,8-Dioxy-anthrachinon

1,6-Dioxy-anthrachinon von 1,4-Dioxy-anthrachinon, 1,5-Dioxy-anthrachinon, 1,8-Dioxy-anthrachinon

1,7-Dioxy-anthrachinon von 1,4-Dioxy-anthrachinon, 1,5-Dioxy-anthrachinon, 1,8-Dioxy-anthrachinon

Trioxy-anthrachinone:

1,2,4-Trioxy-anthrachinon
1,2,5-Trioxy-anthrachinon
1,2,8-Trioxy-anthrachinon
1,3,5-Trioxy-anthrachinon
1,4,6-Trioxy-anthrachinon

von 1,4,5-Trioxy-anthrachinon

IV. Trennversuche mit Amino-anthrachinonen an Kalzit

Folgende Paare ließen sich an präzipitiertem $CaCO_3$ (Kalzit) nicht trennen (80 cm Schicht, Benzol als Lösungsmittel):

1-Methylamino-anthrachinon
2-Methylamino-anthrachinon

Eine Verschiedenheit der Farben am Anfang und am Ende der Bande zeigte einen geringen Trenneffekt in der sonst beobachteten Richtung (α-Verbindung vor β-Verbindung) an.

1-Amino-anthrachinon
2-Amino-anthrachinon

1-Anilido-anthrachinon
2-Anilido-anthrachinon

Trennbar war

2-Amino-anthrachinon
2-Oxy-anthrachinon

Es bildete sich ein leerer Raum zwischen der durchlaufenden Aminoverbindung und dem adsorbierten 2-Oxy-anthrachinon.

V. Aufwachsungsversuch (3-Aminopyren auf Kalzit)

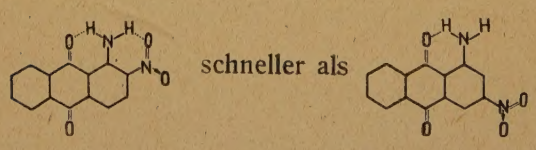
3-Aminopyren wuchs aus benzolischer Lösung auf $(10\bar{1}1)$-Kalzit (frische Spaltfläche) mit ausgezeichneter Güte auf. Die länglichen, zum Teil stengeligen Kristalle des 3-Aminopyrens lagen größtenteils parallel der langen Rhombusdiagonale. Nur außerordentlich wenige Kristalle befanden sich in einer zweiten Orientierung, die mit der Richtung der kurzen Diagonale nicht übereinstimmte. Die Abweichung von der Richtung der kurzen Diagonale betrug etwa 8° (siehe Abb. 4).

B. Diskussion der Ergebnisse

Die Trennungsversuche mit den Aminoverbindungen an Silikagel oder Aluminiumoxyd und einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel zeigen, daß alle Moleküle, in denen die räumlichen Voraussetzungen für die Ausbildung eines innermolekularen Wasserstoffbrückensechsringes gegeben sind, solche Isomere überholen, die aus sterischen Gründen keine intramolekulare Wasserstoffbrücke haben können. Im Gebiet der Amino-anthrachinone wandern nach den vorliegenden Versuchen ausnahmslos

α-Verbindungen vor β-Verbindungen
α,α-Verbindungen vor α,β-Verbindungen
α,α-Verbindungen vor β,β-Verbindungen

Die Aminoverbindungen fügen sich damit derselben Beziehung wie die Oxyverbindungen. Darüber hinaus zeigt sich, daß eine Verbindung schneller wandert als ihre Isomeren, wenn sie vor diesen dadurch ausgezeichnet ist, daß ihre Aminogruppe mit zwei inneren Wasserstoffbrücken formulierbar ist. So ist z. B.



(29)

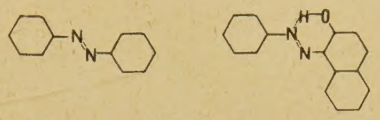
Ein anderes allgemeines Ergebnis ist die Beobachtung, daß im Gebiete der Aminoverbindungen die Isomeren, die bei den Trennversuchen jeweils zu einem Paar zusammengefaßt wurden, in chromatographischer Hinsicht untereinander ähnlicher sind als die früher studierten Oxyverbindungen. Während die Oxyverbindungen an Silikagel leicht trennbar waren, ist die Separation in der Klasse der Aminoverbindungen im allgemeinen schwieriger und in einzelnen Fällen sogar am schärfer trennenden Aluminiumoxyd nach Brockmann (II) nur nach längerer Laufstrecke zu erreichen. Diese geringeren Unterschiede im chromatographischen Verhalten der α- und β-Aminoverbindungen sind in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die man über die Festigkeit von Wasserstoffbrücken hat, an denen NH-Gruppen teilnehmen. Im Falle der Aminoverbindungen sind die zwischenmolekularen Felder gepaarter Isomerer offensichtlich ähnlicher als bei den entsprechenden Oxyverbindungen, wie die Adsorptionsversuche zeigen. Dies ist verständlich unter der Annahme, daß Wasserstoffbrücken, an denen NH-Bindungen teilnehmen, schwächer sind als solche von OH-Bindungen, denn in diesem Falle kann eine nicht innermolekular gebundene β-ständige NH-Gruppe der Amino-anthrachinone die Adsorptionsaffinität nur um weniger vergrößern als eine OH-Gruppe an ihrer Stelle, falls das betreffende Molekül unter wesentlicher Beteiligung von Wasserstoffbrücken an der Adsorberoberfläche festgelegt wird, die nach einem Atom dieser Oberfläche gerichtet sind ($NH \ldots O_{Adsorbens}$).

Wird die Bindung umgekehrt z. B. durch OH-Gruppen des Adsorbens bewirkt, so könnten die innermolekularen $NH \ldots O$-Bindungen, wie sie in α-Amino-anthrachinonen anzunehmen sind, zu Gunsten von $(OH)_{Ads.} \ldots O$-Bindungen geöffnet werden, so daß dann auch in den Molekülen mit alphaständigen Aminogruppen alle freien Elektronenpaare (und damit also die gleiche Zahl wie in den isomeren Betaverbindungen) für die Verknüpfung mit OH-Gruppen zur Verfügung ständen. In diesem Falle würde jedoch für die α-Verbindungen eine um die Festigkeit der innermolekularen Wasserstoffbrücke geringere Adsorptionsenergie resultieren. Nach beiden Mechanismen folgt also die richtige Adsorptionsrangordnung, und auch die größere Ähnlichkeit zwischen α- und β-Verbindungen in der Klasse der Amino-anthrachinone wird verständlich.

Für die Annahme, daß die Bindungsenergie von Wasserstoffbrücken des Typs NH...O tatsächlich geringer ist als die solcher vom Typ OH...O, kann man anführen, daß Verschiebungen von NH-Banden im Ultrarot bei Wasserstoffbrückenbindung geringer sind als die von OH-Banden[3]) und daß auch die Stellung des Stickstoffs im periodischen System zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff eine geringere Bindungsstärke erwarten läßt, denn CH-Bindungen sind (außer in besonderen Fällen) zu Teilnahme an Wasserstoffbrücken nicht fähig.

Die untersuchten Verbindungen sind immer dann mit innermolekularen Wasserstoffbrükken formuliert worden, wenn Sechsringe räumlich möglich sind[3a]). Da die freie Drehbarkeit einer Gruppe, die an einer Wasserstoffbrücke teilnimmt, grundsätzlich bestehen bleibt[4]), existieren neben Molekülen solcher Sechsringstrukturen im Gleichgewicht auch andere ohne Wasserstoffbrücken. Wenn die Bindungsfestigkeit (Q) der innermolekularen NH...O-Brücken sehr klein sein sollte — worüber bisher nichts Quantitatives bekannt ist —, so könnte dieser Anteil wasserstoffbrückenfreier Formen ($=e^{-Q/RT}$) merklich sein.

Die Bindungsfestigkeiten der schwächsten in quantitativer Hinsicht studierten Wasserstoffbrücken liegt in der Gegend von 1 Kcal/Mol (o—Chlorphenol: ∼1,4 Kcal/Mol, o—Bromphenol: ∼ 0,8 Kcal/Mol[5]). Von ähnlicher Größe (1,4—1,5 Kcal/Mol) ist die Differenz der Adsorptionswärmen folgender zwei Verbindungen unter chromatographischen Bedingungen (Aluminiumoxyd nach Brockmann, Petroläther)[6]), die an Aluminiumoxyd leicht trennbar sind:



(30)

Danach könnte tatsächlich schon eine geringe Bindungsfestigkeit der NH...O-Brükken genügen, um das chromatographische Verhalten der untersuchten Aminoverbindungen in der Weise zu bestimmen, die das Experiment gezeigt hat.

Mitwirkung sterischer Faktoren bei der Bestimmung der Adsorptionsrangordnungen — ein Analogen der sterischen Hinderung der Assoziation[7]) — ist am vorliegenden Material nicht zu erkennen, wie der Vergleich des Verhaltens der Diamino-anthrachinone und der Nitroamino-anthrachinone zeigt. Eine Nitrogruppe, die neben einer α-ständigen Aminogruppe steht, verändert die Adsorbierbarkeit im umgekehrten Sinne wie eine weitere Aminogruppe in dieser Stellung (vgl. 11 mit 24; 12 mit 25; 13 mit 28). Die Nitrogruppe gehört zu denjenigen Gruppen, deren Einführung in ein Molekül stärkere Adsorbierbarkeit an Silikagel oder Aluminiumoxyd bewirken. Auch eine sterische Hinderung dieser Gruppe ist nicht feststellbar. 1-Amino-5-nitroanthrachinon, dessen Nitrogruppe durch die benachbarte CO-Gruppe in Bezug auf die Adsorption sterisch behindert sein könnte (Abb. 2 u. 3), ließ sich in einer 65 cm langen Aluminiumoxydsäule (Brockmann II) aus Benzol nicht von 1-Amino-6-nitro-anthrachinon mit freiliegender Nitrogruppe trennen (Abb. 1)[8]).

Wie bei den Oxyverbindungen stellte sich auch bei den Aminoverbindungen heraus, daß sich die Wintersteinsche Farbtieferegel nicht auf diese isomeren Paare anwenden läßt[1]).

Da bei der Bildung orientierter Aufwachsungen organischer Verbindungen auf anorganischem Träger die erste Stoffschicht, welche an dem Wirtsgitter festgelegt wird,

---

[3]) Beziehung zwischen Bindungsfestigkeit von Wasserstoffbrücken und Frequenzverschiebung, s. R. M. Badger u. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **5**, 839 (1937).

[3a]) Anm.: Der Einfluß der CO-Bindung auf die benachbarte NH-Bindung der Azylamine.

wurde vernachlässigt. Diese Gruppierung entspricht der unassoziierten Karboxylgruppe, in der die Hydroxylgruppe durch die CO-Gruppe auch nur wenig beeinflußt wird. (Hydroxylfrequenzen nur wenig größer als in Alkoholen).

[4]) Hoyer, H., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 451 (1941).

[5]) Wegen der ungenauen Kenntnis der Extinktionskoeffizienten der OH-Banden, die für die einzelnen reinen rotationsisomeren Molekülformen der o-Halogenphenole charakteristisch wären, sind die Zahlen nur als Näherungswerte anzusehen.

[6]) Knöpfler, Reingard, Diss. (Innsbruck 1946), ausgeführt bei Frau Prof. E. Cremer.

[7]) Hückel, Kumetat und Preuß, Liebigs Ann. Chem. **517**, 229 (1935).

[8]) In Bezug auf die Hinderung der freien Drehbarkeit der Nitrogruppe durch die CO-Gruppe führt die Berücksichtigung der neu berechneten Wirkungsradien (Briegleb, Z. Chem. **62**, 262, 1950) zum grundsätzlich gleichen Ergebnis.

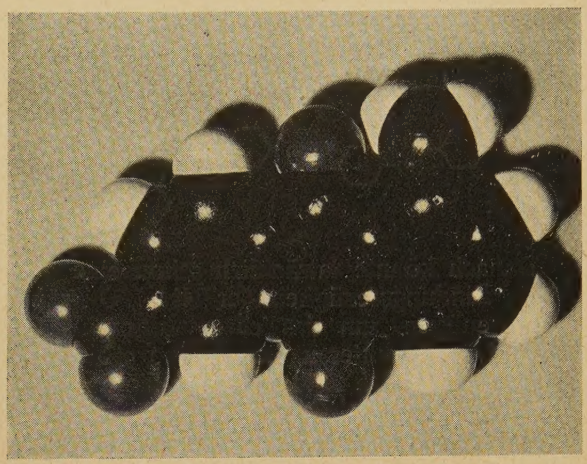


Abb. 1 1-Amino-6-nitro-anthrachinon

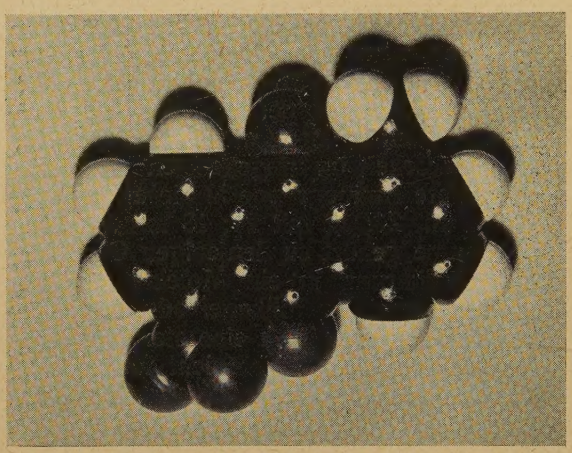


Abb. 2 1-Amino-5-nitro-anthrachinon

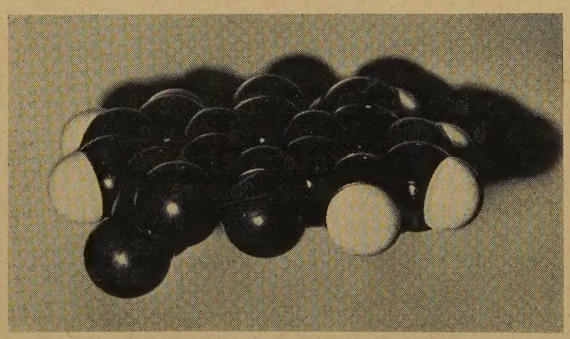


Abb. 3 1-Amino-5-nitro-anthrachinon

eine adsorbierte Schicht ist, sollten Beziehungen zwischen Aufwachsungsverhalten und Adsorptionsverhalten eines Stoffes bestehen[9]).

Willems[10]) führte eine Versuchsreihe zur Herstellung orientierter Aufwachsungen von Phenolen auf Karbonaten der Kalkspatreihe und auf anderen hydroxylfreien anorganischen Gittern, an deren Aufbau sauerstoffhaltige Anionen beteiligt sind, durch, wobei er die aufwachsenden Kristalle aus Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante abschied. Dabei stellte sich heraus, daß hydroxylhaltige organische Stoffe auf Gittern von Sulfaten, Karbonaten und Nitraten orientiert aufwachsen können, daß aber bei Beanspruchung der Hydroxylgruppen durch innere Wasserstoffbrücken orientierte Verwachsungen auf diesen Gittern unter den gewählten Bedingungen trotz Erfüllung notwendiger metrischer Voraussetzungen nicht mehr erhalten werden. Für die Verknüpfung des organischen Gastgitters mit dem anorganischen Wirtsgitter werden Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxylgruppen der organischen Verbindung und den Sauerstoffen der Anionen des Wirtskristalls verantwortlich gemacht. Diese Verknüpfungsweise wird jedoch behindert oder unmöglich, wenn die Hydroxylgruppe an einer inneren Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Unter anderen Arbeitsbedingungen (Sublimation), die Solvatationsstörungen ausschlossen, konnte Neuhaus[11]) auch orientierte Abscheidungen von Oxyverbindungen mit innermolekularen Wasserstoffbrücken auf einem entsprechenden Gitter erhalten. (1,4-Dioxy-anthrachinon, 1,8-Dioxy-anthrachinon auf $NaNO_3$). Wenn danach auch eine innermolekulare Wasserstoffbrücke eine Gitterverknüpfung selbst nicht unmöglich macht, für die ja — wie die im folgenden zu besprechenden Adsorptions- und Aufwachsungsversuche mit Aminen belegen — offenbar Kräfte genügen, die kleiner sind als solche zwischen freien OH-Gruppen und den Partnerionen des Wirtsgitters, so scheint sie doch dadurch schwieriger zu werden. Die Veränderung der energetischen Verhältnisse in der Kontaktschicht durch die Ausbildung einer inneren Wasserstoffbrücke, welche sich in diesen präparativen Erfahrungen zu spiegeln scheint, ließ sich deutlicher durch Adsorptionsversuche fassen: Die chromatographischen Trennungen an Isomerenpaaren im Gebiet der Oxyanthrachinone mit Kalzit als Adsorbens, der mit $NaNO_3$ isomorph ist, zeigen, daß Verbindungen mit inneren Wasserstoffbrücken

[9]) Als Analoga der orientierten Verwachsungen sollten z. B. orientierte Adsorptionsschichten existieren.

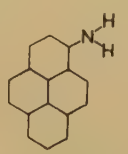
[10]) Willems, J., Naturwiss. **29**, 319 (1941); Z. Kristallogr. (A) **105**, 53 (1943)

[11]) Neuhaus, Z. phys. Chem. A **192** (1943)

weniger fest adsorbiert werden als die isomeren β-Verbindungen, deren OH-Gruppe nicht innermolekular beansprucht wird. Die chromatographischen Ergebnisse sind mit den Vorstellungen über die Verknüpfung vereinbar, die auf Grund des Aufwachsungsverhaltens der Oxyverbindungen gebildet wurden.

Im Gegensatz zu den isomeren Oxyverbindungen ließen sich entsprechende Aminoverbindungen an Kalzit nicht trennen. Bei dem Paar 1-Methylamino-anthrachinon — 2-Methylamino-anthrachinon zeigte allerdings eine Verschiedenheit der Farben des Kopfes und des Schwanzes der sehr breiten Bande bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel den Beginn einer Trennung in der Reihenfolge an, die an Silikagel oder (OH-haltigem) Aluminiumoxyd regelmäßig gefunden wurde. Wasserstoffbrücken zwischen NH-Bindungen und den Sauerstoffen der Karbonationen des Kalzits treten also bei Adsorptionsversuchen nicht ohne weiteres in Erscheinung, was damit zusammenhängen könnte, daß sie sehr schwach sind[12]).

Um nachzuweisen, daß Aminogruppen bei der Adsorption an Kalzit wirklich noch eine gewisse Rolle spielen, wurde schließlich die Methode der Erzeugung orientierter Verwachsungen herangezogen. 3-Aminopyren konnte aus Benzollösung mit Kalzit zu orientierter Verwachsung von hervorragender Güte gebracht werden. (s. Abb. 4). Dieses Molekül enthält außer der Aminogruppe keine weitere funktionelle Gruppe, so daß die Aminogruppen unter Berücksichtigung der sonstigen Erfahrungen über orientiertes Aufwachsen als Verknüpfungszentren der beiden Gitter anzusehen sind. Das Aufwachsungsverhalten zeigte also schwache zwischenmolekulare Kräfte empfindlicher an als die Adsorptionsmethode.



(32)

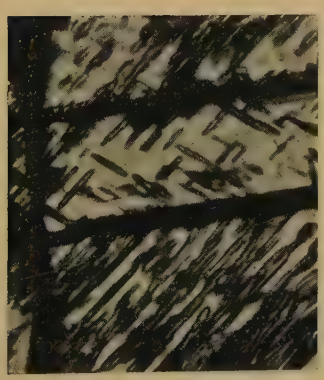


Abb. 4 Orientierte Aufwachsung, 3-Amino-pyren auf (10$\bar{1}$1)-Kalzit, Vergrößerung 600-fach

In Bezug auf den Bindungsmechanismus adsorbierter Moleküle an Silikagel — soweit Wasserstoffbrücken dabei eine Rolle spielen — weisen die Erfahrungen mit Kalzit darauf hin, daß neben den Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxylen des Silikagels und geeigneten Stellen der adsorbierten Moleküle auch solche zwischen Hydroxylgruppen der adsorbierten Moleküle und den hydroxylfreien Partien der Silikageloberfläche diskutiert werden müssen. Bei der Adsorption von Aminoverbindungen scheinen Wasserstoffbrücken zwischen NH-Gruppen und hydroxylfreien Stellen des Silikagels nach den Erfahrungen mit Kalzit eine geringe Bedeutung zu haben.

Zusammenfassung

Bei der Benutzung von Silikagel oder Aluminiumoxyd als Adsorbentien und Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel spielt die innere Wasserstoffbrückenbindung auch im Gebiet der Aminoverbindungen für die Adsorptionsrangordnung isomerer Stoffe die gleiche Rolle wie bei den Oxyverbindungen. Die Isomeren ähneln sich jedoch in chromatographischer Hinsicht mehr als die Oxyverbindungen, was mit der geringeren Festigkeit der Wasserstoffbrücken zusammenhängt, an denen NH-Bindungen beteiligt sind.

Da bei orientierten Aufwachsungen organischer Stoffe auf anorganischem Träger die Kontaktschicht eine adsorbierte Schicht ist, existieren Beziehungen zwischen Aufwachsungsverhalten und Adsorptionsverhalten, die an Oxyverbindungen nachweisbar sind. Die zwischenmolekularen Kräfte, welche von Aminogruppen ausgehen, sind gegenüber Kalzit so schwach, daß sie durch die chromatographische Adsorptionsmethode nicht mehr deutlich zu fassen waren. Sie konnten jedoch durch Erzeugung einer orientierten Aufwachsung von 3-Aminopyren auf Kalzit nachgewiesen werden.

[12]) Wie nach den Resultaten über die Isomerentrennung zu erwarten ist, trennt sich das schnellere 2-Amino-anthrachinon an Kalzit von 2-Oxyanthrachinon.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen und der Benetzungsgeschwindigkeit

Von H. Lange

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1950)

Es ist bekannt, daß alle Netzmittel zu den kapillaraktiven Stoffen gehören, d. h. zu den Stoffen, deren wäßrige Lösungen eine beträchtlich geringere Oberflächenspannung haben als reines Wasser. Es besteht kein Zweifel darüber, daß zwischen dieser Eigenschaft und der Wirksamkeit als Netzmittel irgendein innerer Zusammenhang bestehen muß. Umso verwunderlicher ist es, daß es bisher nicht gelungen ist, die Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Netzmittel mit der Oberflächenspannung eindeutig in Beziehung zu bringen. Es ist keineswegs immer so, daß von zwei Netzmitteln dasjenige, welches die Oberflächenspannung des Wassers stärker erniedrigt, auch die größere Netzwirkung hat.

Schon vielfach wurde gezeigt, daß bei verdünnten Lösungen kapillaraktiver Stoffe mitunter längere Zeiten (bis zu mehreren Tagen) verstreichen, bis an einer frisch gebildeten Oberfläche die Oberflächenspannung von ihrem Anfangswert, der etwa gleich dem des reinen Wassers ist, auf den statischen Wert, d. h. auf den Wert, der dem Gleichgewichtszustand entspricht, abgesunken ist [s. z. B. A. F. H. Ward und L. Tordai[1])]. W. Kling[2]) hat darauf hingewiesen, daß solche Zeiteffekte bei der Betrachtung des Benetzungs- bzw. Umnetzungsvorganges eine beträchtliche Rolle spielen, und daß es nicht angängig ist, bei quantitativen Berechnungen über solche Vorgänge nur mit statischen Größen zu arbeiten.

Kürzlich haben E. Bartholomé und K. Schäfer[3]) das Problem der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung im Zusammenhang mit der Wirksamkeit von textilen Netzmitteln eingehend behandelt. Die Wirksamkeit wird üblicherweise nach der Geschwindigkeit beurteilt, mit der eine wäßrige Lösung des Netzmittels ein gegebenes Textilmaterial unter bestimmten Bedingungen benetzt. Die soeben genannten Autoren sind der Meinung, daß der Aufbau von Oberflächenfilmen durch Wanderung der Netzmittelmolekeln aus dem Innern der Lösung an die Oberfläche nicht nur bei der Erniedrigung der Oberflächenspannung, sondern auch bei praktischen Netzvorgängen zeitbestimmend ist. Um den zeitlichen Ablauf des Aufbaues der Oberflächenfilme zu verfolgen, führten sie Messungen der Oberflächenspannung σ als Funktion der seit der Neubildung der Oberfläche verflossenen Zeit t an verschiedenen Netzmitteln und in mehreren Konzentrationen aus. Außerdem behandelten sie diese Funktion mathematisch, und zwar sowohl empirisch als auch theoretisch. Ihre Ergebnisse seien hier kurz wiederholt.

Der Verlauf der σ-t-Kurven kann durch die empirische Gleichung

$$\sigma_{H_2O} - \sigma = \frac{a}{b/\sqrt{t} + 1} \qquad (1)$$

dargestellt werden. a und b sind Konstanten, die für die Lösung eines Netzmittels bei bestimmter Konzentration charakteristisch sind. Bartholomé und Schäfer sind der Ansicht, daß ihre Bestimmung auch ein Weg wäre, um zu quantitativen Kenngrößen für die einzelnen Netzmittel zu kommen.

Auf theoretischem Wege läßt sich die Gleichung

$$\sigma_{H_2O} - \sigma = \frac{F}{\frac{F \cdot \sqrt{\pi}}{2\,c\,L\,k\,T \sqrt{D}\,\sqrt{t}} + 1} \qquad (2)$$

ableiten; hierin bedeuten F den Spreitungsdruck bei der Konzentration c, L eine Konstante der zweidimensionalen Zustandsgleichung, k die Boltzmannsche Konstante, T die abs. Temperatur und D den Diffusionskoeffizienten.

Gleichung (2) ist mit der empirischen Gleichung (1) identisch für

$$a = F, \quad b = \frac{F \cdot \sqrt{\pi}}{2\,c\,L\,k\,T \cdot \sqrt{D}} \qquad (2a)$$

Nach (2) sinkt die Oberflächenspannung σ umso schneller ab, je größer c, D, L und F sind; dies sollten demnach zugleich auch die Bedingungen für ein gutes Netzvermögen sein.

Es muß jedoch in diesem Zusammenhang festgestellt werden, daß die von Bartholomé und Schäfer vorgeschlagene Bezie-

[1]) Ward, A. F. H., W. L. Tordai, J. chem. Phys. **14**, 453 (1946); dort auch weitere Literaturangaben.

[2]) Kling, W. Kolloid-Z. **115**, 37 (1949)

[3]) Bartholomé, E. und K. Schäfer, Mell. Textilber. **31**, 487 (1950).

hung zwischen σ-t-Kurven und Benetzungsgeschwindigkeiten auf theoretische Erwägungen zurückgeht. Eine Bestätigung durch praktische Netzversuche wird nur angedeutet durch die Feststellung, daß für vier verschiedene Netzmittel bei einer Konzentration von 0,1 g/l das qualitative Bild, das man aus der Kurvenschar entnehmen kann, der Reihenfolge entspricht, die sich im Netzversuch nach der Stoffläppchenmethode ergibt.

Ferner sind die Konstanten a und b zwar für die Lösung eines gegebenen Netzmittels in einer bestimmten Konzentration charakteristisch, nicht aber für das Netzmittel als solches.

Es erschien daher wünschenswert,

1. die Beziehung zwischen σ-t-Kurven und Benetzungsgeschwindigkeiten an einer größeren Anzahl von Netzmitteln durch Vergleich der Ergebnisse einer quantitativen Auswertung der gemessenen σ-t-Kurven mit praktischen Netzversuchen nachzuprüfen,

2. zu versuchen, ob man auf theoretischem Wege quantitative Beziehungen zwischen Netzzeit t_N und Konzentration c des Netzmittels herleiten kann, die mit den Ergebnissen praktischer Netzversuche in Einklang stehen.

1. Beziehung zwischen σ-t-Kurven und Netzzeiten

Nach Gleichung (1) ist der Verlauf der σ-t-Kurve einer Netzmittellösung durch Angabe der Konstanten a und b vollkommen bestimmt. Aus einer näheren Betrachtung dieser Gleichung ergibt sich die Bedeutung dieser beiden Konstanten.

Für $t=\infty$ geht Gleichung (1) in $\sigma_{H_2O}-\sigma_\infty=a$ über (σ_∞ = statische Oberflächenspannung). a bedeutet also die Erniedrigung der Oberflächenspannung im Gleichgewichtszustand.

Für $t=b^2$ geht Gleichung (1) in $\sigma_{H_2O}-\sigma=\frac{a}{2}$ über. Demnach ist b^2 gleich der Zeit, innerhalb welcher σ das Intervall zwischen σ_{H_2O} und σ_∞ zur Hälfte durchlaufen hat (Halbwertszeit t_H der Oberflächenspannungserniedrigung).

Daher müßte eine Netzmittellösung umso wirksamer sein, je größer a und je kleiner b ist. Dadurch aber, daß zwei Konstanten maßgebend sind, wird ein Vergleich mit den Ergebnissen praktischer Netzversuche erschwert. Es ist also notwendig, die beiden Konstanten zu einer Kennzahl zusammenzufassen, wobei die Kombination in einer Weise geschehen muß, die im Hinblick auf den Netzvorgang sinnvoll ist. Da es beim Netzen auf die Schnelligkeit der anfänglichen Erniedrigung von σ ankommt, so müßte die Neigung $\tan\beta$ der Tangente an die σ-$\sqrt{t}$-Kurve bei t=0 (Abb. 1) ein Maß für die Wirksamkeit einer bestimmten Netzmittellösung sein. Man muß hierbei $\sqrt{t}$ statt t als Variable wählen, da der entsprechende Neigungswinkel der σ-t-Kurve bei einer Berechnung auf Grund von Gleichung (1) sich immer zu 90° ergibt. $\tan\beta$ wird durch Differentiation von Gleichung (1) nach $\sqrt{t}$ erhalten:

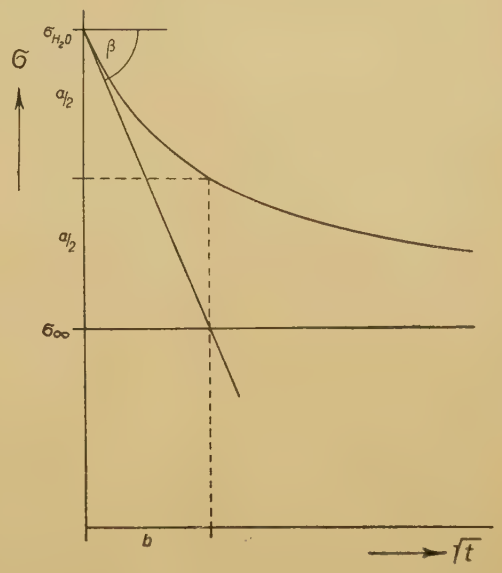


Abb. 1 Schema einer σ-$\sqrt{t}$-Kurve

$$\tan\beta = -\left(\frac{d\sigma}{d\sqrt{t}}\right)_{t=0} = \frac{a}{b}. \qquad (3)$$

Man erhält somit einen höchst einfachen Ausdruck, nämlich den Quotienten beider Konstanten, als Kennzahl.

Um experimentell prüfen zu können, ob in der Tat die Größe a/b für die Wirksamkeit einer Netzmittellösung maßgebend ist, wurden an Lösungen einer Reihe von technischen Netzmitteln, jedes in mehreren Konzentrationen, einerseits σ-t-Kurven aufgenommen, anderseits Netzversuche angestellt.

Zur Aufnahme der σ-t-Kurven wurde die Vertikalplattenmethode herangezogen. Die verwendete Apparatur entsprach in ihren wesentlichen Teilen der von C. C. Addison und S. K. Hutchinson[4]) beschriebenen. An einem Ende des Waagebalkens einer Torsionswaage ist eine dünne rechteckige Platinplatte vertikal aufgehängt. Sie taucht zum Teil in die Netzmittellösung ein. Hinter einem am Ende des Waagebalkens angebrachten Zeiger befindet sich eine Skala. Der Torsionsdraht läßt sich durch ein mit Kreisteilung versehenes

[4]) Addison, C. L. und S. K. Hutchinson, J. Chem. Soc. 1948, 930.

Handrad verdrehen. Das Handrad wird so eingestellt, daß bei frischer Oberfläche die Platte zum größten Teil in die Lösung eintaucht. In dem Maße, wie σ nachläßt, wird dann die Platte durch die Torsionskraft des Drahtes aus der Lösung herausgezogen; der zeitliche Verlauf dieser Bewegung wird gemessen. Unter Berücksichtigung der Apparatekonstanten läßt sich dann für jeden Zeitpunkt die Oberflächenspannung σ berechnen.

Zu Beginn des Versuches muß eine saubere und frische Flüssigkeitsoberfläche geschaffen werden, d. h. es müssen sowohl Verunreinigungen als auch bereits adsorbierte Netzmittelmolekeln aus ihr entfernt werden. Dies wurde wie bei Bartholomé und Schäfer (l. c.) durch Absaugen der Oberfläche mit einer ihr auf etwa $^1/_{10}$ mm genäherten Kapillare erreicht. Der zeitliche Verlauf von σ wurde bei allen Versuchen 30 Minuten verfolgt. Die Temperatur betrug 24 ± 2° C. Aus je zwei σ-t-Wertepaaren, und zwar für t_1=2 Minuten und t_2=30 Minuten, wurden nach Gleichung (1) die Konstanten a und b berechnet.

Die Netzversuche wurden nach der Eintauchmethode mit Baumwollstoffscheibchen in der Form, wie sie von G. Schwen[5]) beschrieben wurde, durchgeführt, und zwar bei 25 ± 1° C. Als Beispiel für die erhaltenen σ-t-Kurven ist in Abb. 2 die Kurvenschar für Netzmittel 4 wiedergegeben.

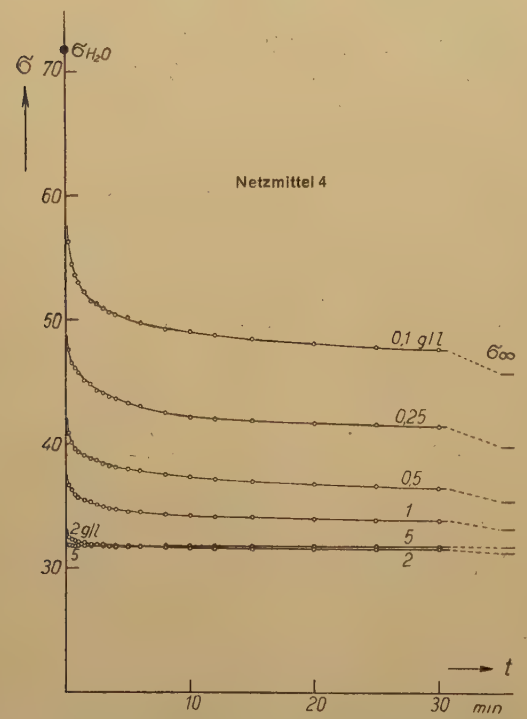


Abb. 2 σ-t-Kurven für Lösungen von Netzmittel 4 in verschiedenen Konzentrationen (Temperatur 25 ± 1° C)

Am rechten Rand sind die aus den berechneten Konstanten a ermittelten Werte für die statische Oberflächenspannung σ_∞ eingezeichnet. Man erkennt, wie mit zunehmender Konzentration die Annäherung an σ_∞ immer schneller erfolgt. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem aus den Konstanten a und b berechneten Kurvenverlauf ist auch bei den vorliegenden Messungen gut.

In den Tabellen 1—3 sind die aus den gemessenen σ-t-Kurven berechneten Konstanten a und b, die Netzzeiten t_N, die 100''-Werte (durch Interpolation ermittelte Netzmittelkonzentrationen für t_N = 100 Sekunden) und die Quotienten a/b zusammengestellt.

Tabelle 1

Technische Netzmittel 1 bis 11. Bei den Netzmitteln Nr. 2 bis 8 handelt es sich um Produkte, die durch Zerstäubung von flüchtigen Bestandteilen (z. B. freien Fettalkoholen, Lösungsmitteln) befreit sind.

Konstanten a und b bei verschiedenen Konzentrationen

Netzmittel Nr.		Konzentration in g/l 0,1	0,25	0,5	1	2	5
1	a	40,9	42,0	43,0	44,35	44,1	45,0
	b	0,25	0,078	0,051	0,006	0,005	≈0
2	a	31,6	35,4	37,0	37,0	38,15	38,3
	b	0,96	0,57	0,13	0,045	0,010	0,005
3	a	43,3	39,9	38,3	38,1	38,9	38,5
	b	0,61	0,15	0,069	0,064	0,035	0,020
4	a	26,2	32,1	36,5	38,7	40,6	40,1
	b	0,40	0,25	0,14	0,074	0,019	0,005
5	a	18,3	24,5	27,6	33,8	38,9	40,9
	b	1,17	0,60	0,43	0,22	0,11	0,005
6	a	16,1	21,2	25,8	31,6	37,0	41,85
	b	0,56	0,40	0,23	0,16	0,071	0,005
7	a		36,5	36,8	39,4	41,8	41,7
	b		0,66	0,22	0,11	0,071	0,018
8	a		40,7	43,6	44,6	45,3	45,9
	b		0,83	0,41	0,18	0,067	0,008
9	a		23,3	27,7	32,4	35,0	37,9
	b		1,24	0,32	0,089	0,045	0,026
10	a		30,8	42,0	43,0	42,9	38,5
	b		0,30	0,16	0,11	0,079	0,074
11	a		31,7	32,8	33,8	32,7	35,6
	b		0,17	0,10	0,12	0,088	0,10

Tabelle 2

100''-Werte und Netzzeiten bei verschiedenen Konzentrationen

Netzmittel Nr.	100''-Wert g/l	Netzzeit t_N in sec bei einer Konzentration von g/l 0,5	1	2	5
1	0,70	160	57	9,5	<2
2	0,93	230	90	15	3,1
3	1,3	390	150	55	22
4	1,4	>1000	240	43	<2
5	1,7	>1000	420	62	<2
6	1,75	>1000	430	68	<2
7	1,75	>1000	300	80	18
8	2,2	>1000	390	128	18
9	1,65	500	220	70	10
10	3,3	>1000	700	225	47
11	13,5	>1000	>1000	>1000	760

[5]) Schwen, G., Mell. Textilber. **31**, 627 (1950)

Tabelle 3

Vergleich der Reihenfolgen für Netzzeit und a/b bei bestimmten Konzentrationen

a) 1 g/l

Netzmittel Nr.	Netzzeit t_N sec	$\frac{a}{b} \cdot 10^{-2}$
1	57	74
2	90	8,2
3	150	6,0
4	240	5,2
7	300	3,6
8	385	2,5
5	420	1,5
6	430	1,9
9	220	3,6
10	700	3,9
11	>1000	2,8

b) 2 g/l

Netzmittel Nr.	Netzzeit t_N sec	$\frac{a}{b} \cdot 10^{-2}$
1	9,5	>100
2	15	38
4	43	21
3	55	11
5	62	3,5
6	68	5,2
7	80	5,9
8	128	6,8
9	70	7,8
10	225	5,4
11	>1000	3,7

Die Tabellen 3a und 3b lassen erkennen, daß bei den Netzmitteln 1 bis 8 diejenigen mit der besten Netzwirkung, d. h. mit den kleinsten Netzzeiten, auch die größten Werte für a/b aufweisen. Die Reihenfolge von a/b entspricht im großen und ganzen der umgekehrten Reihenfolge von t_N. Es sind hier nur die Konzentrationen 1 und 2 g/l berücksichtigt, da die Messung sehr großer und sehr kleiner Netzzeiten unsicher ist.

Bei den in flüssiger Form oder als Pasten vorliegenden Netzmitteln 9—11 besteht bei einer Konzentration von 2 g/l Übereinstimmung in der Reihenfolge von t_N und der umgekehrten Reihenfolge von a/b, nicht dagegen bei 1 g/l. Auch lassen sich diese Netzmittel nicht in die Reihenfolge der anderen Netzmittel einordnen.

Womit dies zusammenhängt, erscheint unklar, zumal da ein Unterschied zwischen flüssigen und festen Produkten bei den weiter unten behandelten Beziehungen zwischen Netzzeit und Konzentration nicht zutage tritt.

2. Beziehung zwischen Konzentration und Netzzeit

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß die Größe b in weit höherem Maße konzentrationsabhängig ist als a. Für eine Näherungsbetrachtung genügt es demnach, wenn man im Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit der Netzzeit bei Lösungen eines bestimmten Netzmittels nur die Änderungen von b betrachtet. Da wir von der Voraussetzung ausgehen, daß die Geschwindigkeit der Abnahme der Oberflächenspannung für die Benetzungsgeschwindigkeit maßgebend ist, so wäre zu erwarten, daß die Netzzeit der Halbwertszeit der Oberflächenspannungserniedrigung $t_H = b^2$ proportional ist:

$$t_N = \text{const} \cdot b^2$$

$$\log t_N = 2 \log b - k_1 \qquad (4)$$

Um nun einen Zusammenhang zwischen t_N und der Konzentration c zu erhalten, muß b mit c in Beziehung gesetzt werden. Dazu bietet die theoretische Gleichung (2) die Möglichkeit. Aus (2a) folgt

$$c \cdot \frac{b}{a} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 L k T \sqrt{D}} = \text{const}'. \qquad (5)$$

Nimmt man jetzt wiederum näherungsweise a als konstant an, so gilt

$$c \cdot b \approx \text{const}'' \quad \text{oder} \quad \log c + \log b \approx k_2. \qquad (6)$$

Aus (6) und (4) erhält man

$$\log t_N \approx -2 \log c + 2 k_2 + k_1$$

$$\approx -2 \log c + K \qquad (7)$$

Versucht man die Konzentrationsabhängigkeit von a zu berücksichtigen, so muß dies an zwei Stellen der Ableitung geschehen. Erstens ist in (4) zu berücksichtigen, daß t_N mit steigendem a abnimmt. Zweitens ist in (6) b/a an die Stelle von b zu setzen. Beide Korrekturen heben sich aber teilweise gegenseitig auf. Das Ergebnis wird demnach durch Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von a kaum geändert.

Die Tatsache, daß log t_N eine lineare Funktion von log c ist, war schon früher empirisch bekannt [s. z. B. E. Götte[6])] Wie Gleichung (7) zeigt, führt die theoretische Behandlung des Netzvorganges zu derselben Beziehung zwischen Netzzeit und Konzentration. Jedoch liefert die Theorie noch zusätzlich das Ergebnis, daß der negative Neigungswinkel α der Geraden im log t_N-log c-Diagramm gegeben sein müßte durch $\tan g\, \alpha = 2$, $\alpha = 63{,}5^0$.

[6]) Götte, E., Chemikerztg. **68**, 86 (1944).

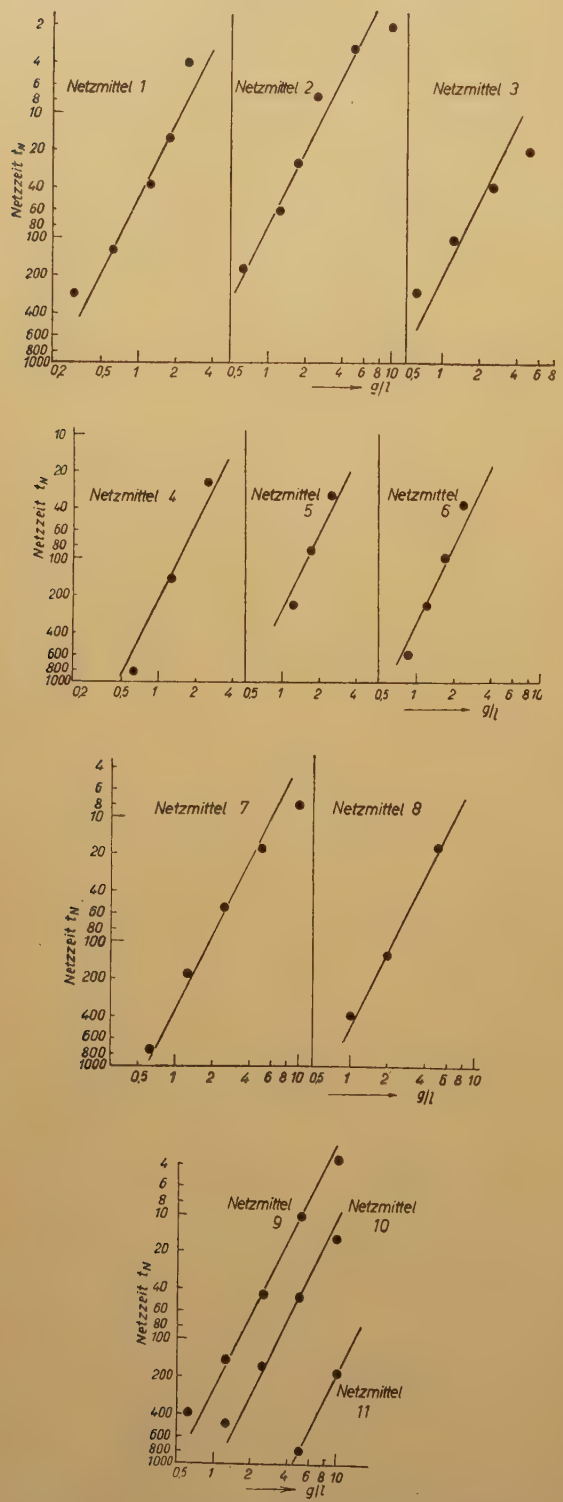


Abb. 3 $\log t_N$-$\log c$-Kurven für verschiedene Netzmittel. Die eingezeichneten Geraden entsprechen Gleichung (7) und steigen unter einem Winkel von 63,5° an

Abb. 3 zeigt die Nachprüfung dieses Ergebnisses an den gemessenen Netzzeiten. In jedes $\log t_N$-$\log c$-Diagramm ist eine Gerade mit der Neigung 63,5° eingezeichnet. Die gemessenen Netzzeiten sind durch Kreise markiert. Man sieht, daß die Meßpunkte der durch die Geraden angegebenen Neigung weitgehend entsprechen. Auch Messungen anderen Autoren und nach anderen Methoden stehen hiermit in guter Übereinstimmung. So z. B. erhält E. Götte[6]) nach der Aufwerfmethode mit Garnringen bei einem bestimmten Netzmittel α=61°. Aus Messungen zur Erläuterung einer amerikanischen Standardmethode[7]) ergibt sich α=65°.

Diese Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen theoretischer Erwägungen und praktischer Netzversuche ist umso überraschender, als es sich bei den verwendeten technischen Netzmitteln meistenteils um recht komplizierte Gemische handelt. Umsomehr kann man darin eine Bestätigung für die von Bartholomé und Schäfer entwickelten Vorstellungen und Gleichungen sowie für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Erweiterung derselben erblicken.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, meiner Mitarbeiterin Frl. Hildegard Schanze für ihre unermüdliche und verständnisvolle experimentelle Mithilfe bei der vorliegenden Arbeit herzlich zu danken.

Zusammenfassung

1. Aus dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen einer Reihe von technischen Netzmitteln in verschiedenen Konzentrationen kann man unter Zuhilfenahme der empirischen Gleichung von E. Bartholomé und K. Schäfer Zahlen berechnen, die ein Maß für die anfängliche Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung sind.

2. Mit denselben Netzmittellösungen wurden praktische Netzversuche ausgeführt. Ordnet man für eine bestimmte Konzentration die Netzmittel in der Reihenfolge zunehmender gemessener Netzzeiten, so ist dies mit geringfügigen Ausnahmen zugleich auch die Reihenfolge, mit der die Anfangsgeschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung abnimmt. Dies gilt jedoch im allgemeinen nur für Netzmittel, die durch geeignete Trocknung von flüchtigen Bestandteilen befreit sind.

3. Mit Hilfe der theoretischen Gleichung von Bartholomé und Schäfer läßt sich eine quantitative Beziehung zwischen Netzzeit t_N und Konzentration c des Netzmittels ableiten, die mit der seit langem rein empirisch bekannten Regel, daß $\log t_N$ eine lineare Funktion von $\log c$ ist, übereinstimmt. Darüber hinaus besagt sie aber noch, daß der negative Neigungswinkel der Geraden α=63,5° beträgt. Dies stimmt überraschend gut mit den Ergebnissen praktischer Netzversuche überein.

[7]) Technical Manual and Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists 26, 141 (1950).

Aus dem Institut für Chemische Technologie Farouk I. Universität, Alexandria (Ägypten)

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

17. Mitteilung: Die Dichte von Zellulosefasern

Von K. Lauer

(Eingegangen 29. November 1950)

P. H. Hermans schreibt in seinem Buch in Bezug auf eine quantitative Behandlung des Problems der Dichte von Zellulosefasern in Wasser: „it will become apparent..... that the conclusions which can be drawn from the density in water are as yet of qualitative rather than of a quantitative nature" und: „it is obvious therefore, that the densities in water do not allow of a quantitative interpretation (1). Damit ist der Stand dieser Frage gekennzeichnet.

In der 16. Mitteilung (2) wurde eine neue Auffassung einer noch immer schematischen Struktur der Zellulosefasern entwickelt, die allen bekannten chemischen und zahlreichen physikalischen Tatsachen entspricht und die nun zur quantitativen Behandlung der Dichte von Zellulosefasern in Wasser herangezogen werden soll. Bereits früher (3) hatten wir ausgesprochen, daß die Aufnahme von Wasser durch Zellulosegebilde in der ersten Phase zu echten Hydraten an bestimmten Hydroxylgruppen führt, daß die entsprechende Wärmetönung etwa 3,4 Kcal je Mol Wasser beträgt, und daß als Konsequenz die in Wasser gemessene Dichte aller Zellulosegebilde sich aus der Dichte der Hydrate amorpher Faserteile additiv zusammensetzt (4).

Die von uns zur Diskussion gestellte Struktur der Zellulosefasern beruht auf folgenden Aussagen:

1. daß Wasser in den Zellulose-I-Kristall nicht eindringen kann,
2. im amorphen Faseranteil jeder Glukoserest 2 Hydroxylgruppen u. zw. in den Stellungen 2 und 3 für Umsetzungen zur Verfügung stellt,
3. im Kristall der Zellulose II (Hydrat-Zellulose) ein Drittel der Glukosereste in den Oberflächen des Kristalls liegen und je eine Hydroxylgruppe in Stellung 2 für Umsetzungen zur Verfügung haben. Mit diesen Hydroxylgruppen kann die Zellulose II das Hydrat I von Hermans bilden der Formulierung $C_6H_{10}O_5 \cdot {}^1/_3H_2O$.

Zur Nomenklatur schlagen wir vor, die von Hermans gewählten Bezeichnungen beizubehalten unter Berücksichtigung der neu festgestellten Tatsachen. Die statistische Struktur der Baumwollfaser (Sorptionswärme = 1,70 Kcal/0,5 Mol nichtlösend. W.) ist gekennzeichnet durch:

75% Zellulose-I-Kristall, d = 1,592
25% amorphe Zellulose, d = 1,428,

der merzerisierten Baumwollfaser (Sorptionswärme = 2,60 kcal/0,75 Mol nichtl. W.) durch:

50% Zellulose-II-Kristall, d = 1,583
25% semikristalliner Teil, d = 1,554
25% amorphe Zellulose, d = 1,428

Die entsprechenden Hydrate sind dann:

Hydrat I, $C_6H_{10}O_5 \cdot {}^1/_3\ H_2O$ (Oberflächenhydrat der Zellulose II)
Hydrat II, $C_6H_{10}O_5 \cdot 1\,{}^1/_3\ H_2O$ ($1\,{}^1/_2\ H_2O$) nach Hermans
Hydrat III, $C_6H_{10}O_5 \cdot 2\ H_2O$ (amorphes Hydrat)

Das von uns als Hydrat III bezeichnete Hydrat sind die vollständig hydratisierten Glukosereste der amorphen Faserbereiche. Hydrat I ist das auch röntgenographisch nachgewiesene Hydrat an den Oberflächen der Zellulose-II-Kristalle, während das nur von der Desorptionsseite erreichbare, vollständig solvatisierte Hydrat II später behandelt wird.

In Tabelle 1 sind Messungen an verschiedenen Fasern zusammengestellt und auch die Messungen Hermans aufgenommen. Unsere Messungen sind

Tabelle 1

Faser	Lit.	Sorptionswärme Kcal	Zusammens. der Faser	Dichte in CCl_4 gef.	Dichte in CCl_4 ber.	$\Delta \cdot 10^3$	Dichte in H_2O gef.	Dichte in H_2O ber.	$\Delta \cdot 10^3$
Amerik. Standard Baumwolle	2	1,69	75+25	1,551	—	—	1,6100	—	—
Amerik. Standard Baumwolle merz.	2	2,58	50+25+25	1,537	—	—	1,6120	—	—
Ramie gereinigt	5	1,72	75+25	1,549	—	—	1,6083	—	—
Ramie gereinigt merz.	5	2,57	50+25+25	1,536	—	—	1,6128	1,6120	−0,8
Fichten-Sulfit Zell.	5	2,08	64+36	1,539	1,533	−6,0	1,6125	1,6136	+1,1
Fichten-Sulfit Zell. merz.	5	3,12	42+21+37	1,521	1,5195	−1,5	1,6183	1,6203	+2,0
isotrope Faser	5	3,58	38+19+43	1,510	1,511	+1,0	1,6199	1,6244	+4,5
isotrope Faser	6	—	40+20+40	1,512	1,515	+3,0	1,6179	1,6204	+2,5
Viskosefasern Durchschnitt	6	3,45	40+20+40	1,520	1,515	−5,0	1,6160	1,6204	+4,4
Ramie	6	1,80	75+25	1,553	1,551	−2,0	1,6116	1,6100	+1,6
Ramie merz. mit Spannung	7	—	40+23+12+25	1,543	1,544	+1,0	—	—	—
Ramie merz. ohne Spannung	7	—	50+25+25	1,526	1,537	+1,0	1,6126	1,6120	−0,6
Hydrat II aus Ramie	8	—	50+50	—	—	—	1,6426	1,6410	−1,6

Durchschnittswerte aus je 5 Einzelbestimmungen, die nicht mehr als um +0,5% schwanken. Die Unterschiede aus gefundenen und berechneten Werten sind als $\Delta \cdot 10^3$ gegeben, betragen zwischen 0,6 und 11% bzw. max. 0,72%, d. h. nicht mehr als die Schwankungen der experimentellen Daten.

Aus unseren an einer amerikanischen Standard Baumwoll-Zellulose gefundenen Dichtewerten in Wasser lassen sich nunmehr die Dichten der Hydrate I und III in Wasser wie folgt berechnen:

$1{,}592 \cdot 0{,}75 = 1{,}194$

Dichte Baumwolle in Wasser $= 1{,}610$

$0{,}416 : 0{,}25 = 1{,}664$
$=$ d. Hydrat III

und

$1{,}583 \cdot 0{,}50 = 0{,}7915$
$1{,}664 \cdot 0{,}25 = 0{,}4160$

Dichte merz. Baumwolle i. W. $1{,}6120$

$0{,}4045 : 0{,}25 = 1{,}618$
$=$ d. Hydrat I

Es erhebt sich nunmehr die Frage nach der „Realität" der so gefundenen Dichten, von der Hermans in Bezug auf die von ihm zu 1,6426 gefundene Dichte des Hydrates II sagt: this density, however is so large, that it excludes all possibilities of identifying it with the density of the amorphous portion of common fibers in water" bzw.: „this would lead to an apparent density in water of 1,645, a figure which is decidedly unacceptable" (9).

Sinngemäß ist die Dichte eines Körpers gemessen in einem Medium das Gewicht eines ccm und hängt ab von der Durchdringung durch das Medium. Dadurch wird eine Unterscheidung in „wirkliche" und „scheinbare" Dichte sinnlos, sobald es sich um so heterogene Gebilde wie z. B. die Zellulosefasern handelt, besonders dann, wenn man in Wasser nicht die Dichte der Zellulose messen kann, sondern nur die einer Mischung von Zelluloseformen und deren Hydrate. Wir haben deshalb auch darauf hingewiesen, daß bei Dichtemessungen von Zellulosefasern die Dichte in einem bestimmten Lösungsmittel angegeben werden sollte (3), und Hermans selbst stellt einen Zusammenhang zwischen der Sorption an CCl_4, die wir festgestellt hatten, und der Dichtebestimmung in diesem Medium fest. Damit aber werden die Dichten von Zellulose in Wasser durchaus reell, auch wenn sie sich noch so weit von der „theoretischen" Dichte entfernen. Ein beträchtliches Ansteigen der Dichte von Hydraten ist z. B. bei Na_2S (d = 1,856) zu beobachten, dessen Hydrat $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ eine Dichte von 2,471 hat. Auch bei Glukose, einer naheliegenden Vergleichsverbindung für Zellulose, wurden die Dichten für die wasserfreie Form, für das α-Hydrat und das β-Hydrat wie folgt ermittelt: 1,544/1,544/1,562. Vergeicht man damit die Zunahme der Dichte für das Hydrat I (1,544 → 1,618), so beträgt diese etwa 4%, durchaus vergleichbar mit der Dichtezunahme des β-Glukose-Hydrats. Im Falle des Hydrates III, das zwei Wassermoleküle je Glukoserest der amorphen Faserteile bindet, ist die hohe Dichte von 1,664 ohne weiteres denkbar, wenn man berücksichtigt, daß in Zellulosefasern freie Hydroxylgruppen kaum vorhanden sind (10), und daß diese durch Wasserstoffbrücken blockierten Hydroxyle durch das Sorptionswasser aufgebrochen werden, daß also die Tendenz zur Ausbildung engvolumiger Hydrate gegeben ist.

Wie die Werte der Tabelle 1 erkennen lassen, ist es möglich, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Fasern, die u. a. sich einfach und genügend genau aus der Sorptionswärme ergibt, die Dichte in CCl_4 und in Wasser mit guter Genauigkeit zu berechnen.

Besonders eindringlich wird dies belegt durch die Berechnung der Dichte von zwei Fasern, einmal der von Hermans durch Merzerisieren unter Spannung aus Ramie erhaltenen Faser und zweitens des Hydrates I.

Durch Merzerisieren von Ramie unter Dehnung (7) erhielt Hermans eine Faser (d = 1,543 in CCl_4), die nach seinen Angaben noch 40% Zellulose I neben Zellulose II etc. enthält. Daraus aber ergibt sich für diese Faser unter Einbeziehung der ursprünglichen Zusammensetzung:

$1{,}592 \cdot 0{,}40 = 0{,}6368$
$1{,}583 \cdot 0{,}23 = 0{,}3643$ (2/3 d. Differenz auf 75% Kristall)
$1{,}554 \cdot 0{,}11 = 0{,}1865$ (1/3 semikrist. Anteil)
$1{,}428 \cdot 0{,}25 = 0{,}3570$ (amorpher Anteil)

$1{,}5446 =$ ber. D.

Das Hydrat II, $C_6H_{10}O_5 \cdot 1^1/_3\ H_2O$ ($1^1/_2\ H_2O$) aus Ramie hat von der Merzerisierung her die Zusammensetzung: 50% Zellulose II, 25% semikristalline Zellulose und 25% amorphe Zellulose. Um das Hydrat II zu erhalten, mußte der Zustand höchster Quellung von der Merzerisierung (oder Lösung) her beibehalten werden, in dem Wasser auch im Gitter des Zellulose-II-Kristalls nachgewiesen ist. Aus Analogiegründen darf wohl die Bildung des Hydrats I im Innern des kristallinen Faserteiles angenommen werden. Gleichzeitig ist bekannt, daß nach der Merzerisierung nicht getrocknete Fasern wesentlich höhere Quellung zeigen bzw. höhere Farbstoffaufnahme etc., daß also mehr freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, als in der vollständig getrockneten Faser. Die entsprechenden Verhältniszahlen gegenüber der Ausgangsfaser sind z. B.: für Farbstoffe 1,83 und 1,38 (11), entsprechend einem Verhältnis von Wasser wie 1 : 0,75. Diese zusätzlichen Hydroxylgruppen dürfen mit größter Wahrscheinlichkeit den semikristallinen Bereichen zugeschrieben werden, so daß dieser Anteil wie der amorphe Faserteil zu behandeln ist. Damit aber ergibt sich für die Zu-

sammensetzung des Hydrates II aus merzerisierter Ramie etwa:

50% Hydrat I = 1,618 · 0,50 = 0,809
50% Hydrat III = 1,664 · 0,50 = 0,832

1,641 = Hydrat II

bzw. für das entsprechende Hydrat II aus Modellfasern:

40% Hydrat I = 1,618 · 0,40 = 0,6472
60% Hydrat III = 1,664 · 0,60 = 0,9984

1,6456,

in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert der Bestimmung von 1,6423, besonders unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten der Bestimmungen und der noch großen Unsicherheit der Kalkulation der Menge kristalliner Anteile in Fasern (12).

Für das Hydrat II ergibt sich damit eine ungefähre Zusammensetzung von $1\frac{1}{2}$ H_2O je Glukoserest, von denen ein Mol als Hydrat III, $\frac{1}{2}$ Mol als Hydrat I vorhanden ist.

Damit aber ergibt sich die Möglichkeit, durch Dichtebestimmungen in CCl_4 bzw. Wasser auf relativ einfache Weise einen Einblick in die Zusammensetzung von Fasern und Filmen aus Zellulose zu gewinnen, der außerdem eine mindestens ebenso große Genauigkeit erwarten läßt wie die Bestimmungen aus dem Röntgendiagramm oder der Hydrolyse. Unsere an zahlreichen Fasern in Gang befindlichen Untersuchungen sollen für eine Entscheidung das notwendige Material beibringen.

Zusammenfassung:

Die experimentell ermittelte Zusammensetzung von nativen und merzerisierten Fasern aus kristallinen und amorphen Anteilen ermöglichte die quantitative Behandlung der Dichte in organischen Medien und in Wasser. Es wird noch zu beweisen sein, daß das Verhältnis kristalline Zellulose II zu semikristalliner Zellulose stets 2 : 1 ist, besonders für Fasern und Filme, hergestellt aus Lösungen der Zellulose.

Aus den Berechnungen ergibt sich die Existenz von 3 Hydraten:

Hydrat I, $C_6H_{10}O_5 \cdot {}^1/_3\ H_2O$, d = 1,618
Hydrat II, $C_6H_{10}O_5 \cdot 1^1/_2\ H_2O$ d = 1,642
Hydrat III, $C_6H_{10}O_5 \cdot 2\ H_2O$ d = 1,664

Literaturverzeichnis

1) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibers, 91, 97 (Amsterdam 1945)
2) Lauer, K., Kolloid-Z. **121**, 36 (1951).
3) Lauer, K. und E. Westermann, Kolloid-Z. **107**, 89 (1944)
4) Lauer, K., R. Döderlein, C. Jäckel und O. Wilde, J. makromol. Chem. **1**, 76 (1943)
5) eigene Messungen
6) Hermans, l.c. 95
7) Hermans, l.c. 9 und 95
8) Hermans, l.c. 97
9) Hermans, l.c. 85/86, 96
10) Ellis und Bath, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2859 (1940)
11) Knecht, J. Soc. Dyers Colour. **24**, 67, 107 (1908)
12) Die Angaben schwanken für Baumwolle und Ramie zwischen 60 und 95%, Werte, die sicherlich weit weniger Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen dürften als unsere aus chemischen und physikalischen Kennzahlen der Fasern abgeleiteten Approximativwerte. Siehe z.B.: P. H. Hermans, l.c. 47; H. J. Philipp, M. L. Nelson und H. M. Ziifle, Text. Res. J. **17**, 585 (1947); M. L. Nelson und C. M. Conrad, Text. Res. J., **18**, 149, 155 (1948); F. C. Brenner, V. Frilette und H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 877 (1948)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Universität Farouk I, Alexandria (Ägypten)

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

18. Mitteilung: Die Wärmetönung bei der Bildung der Zellulose-Hydrate I und III

Von K. Lauer

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Dezember 1950)

Aus früheren Mitteilungen (1) ergibt sich, daß bei der Sorption von Wasser an Zellulosefasern das Hydrat III der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot 2\,H_2O$ entsteht, in dem je ein Molekül Wasser an den Hydroxylgruppen 2 bzw. 3 der amorphen Glukosereste gebunden ist.

Merzerisierte Zellulosen bzw. aus Lösung regenerierte Fasern bilden ein weiteres Hydrat, identisch mit dem Hydrat I von Hermans (2), der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot {}^1/_3\,H_2O$, in dem Wasser mit den Hydroxylgruppen 2 der semikristallinen Bereiche reagiert hat.

Sehr sorgfältige Messungen der Sorptionswärme und der Menge nichtlösenden Wassers an Standard-Baumwoll-Zellulosen verschiedener Herkunft sind in Tab. 1 zusammengefaßt als Mittelwerte aus 10 Einzelbestimmungen an verschiedenen Mustern der gleichen Faser. Dieselben Bestimmungen

wurden an mit 18% NaOH bei 20° ohne Spannung i. G. von Hydrosulfit merzerisierten und sorgfältig ausgewaschenen Fasern ausgeführt. Die Genauigkeit der Bestimmung nichtlösenden Wassers nach G. Champetier (3) betrug 0,06 der angegebenen Werte.

Tabelle 1
gebunden je Mol $C_6H_{10}O_5$

Faser	gereinigt		merzerisiert	
	SW/Kcal	nichtl. W.	SW/Kcal	nichtl. W
Amer. BW.	1,69	0,46	2,58	0,76
Ägypt. Karnak	1,70	0,52	2,61	0,72
Ägypt. Ashmuni	1,72	0,54	2,58	0,79
Ägypt. Ghiza	1,69	0,48	2,61	0,78
Indische Linters	1,69	0,52	2,64	0,68
	1,698	0,504	2,604	0,746

Der für das Hydrat III gefundene Mittelwert der Wärmetönung ist 3,396 Kcal/Mol Wasser. Als Sorptionswärme an merz. Baumwolle ergab sich ein Mittelwert von 2,604 Kcal/0,75 Mol Wasser, bzw. 3,472 Kcal/Mol Hydratwasser.

Das Hydrat III setzt sich zusammen aus dem Hydrat in Stellung 2 und dem in Stellung 3 der gleichen amorphen Glukosereste. Die 0,25 Mol zusätzliches Hydrat in merzerisierten Fasern sind Hydrat I in Stellung 2 der semikristallinen Bereiche. Bei der Bestimmung der Sorptionswärme an merz. Baumwolle werden für die Bildung von 0,25 Mol Hydrat I gefunden: 2,604—1,698 = 0,906 Kcal, woraus sich als Wärmetönung bei der Bildung von Hydrat I 3,624 Kcal ergeben.

Da die Wärmetönung bei der Bildung des Hydrats III sich zusammensetzt aus der des Hydrats I und der des Hydrats an den Hydroxylgruppen in 3, ergibt sich:

Wärmetönung an Hydroxyl 2
= 3,624 Kcal/Mol Hydrat
Wärmetönung an Hydroxyl 3
= 3,168 Kcal/Mol Hydrat
Wärmetönung an β-Glukose
= 3,53 Kcal/Mol Hydrat

Wenn die so berechneten Wärmetönungen einen Sinn haben sollen, dann muß es mit ihrer Hilfe möglich sein, die Merzerisierungsarbeit in Kcal. zu berechnen, wenn die in den vorhergehenden Mitt. gegebenen Faserzusammensetzungen zutreffen.

Die aus Natronlaugen verschiedener Konz. aufgenommenen Mengen NaOH bzw. unsere Anschauungen über die Faserstruktur ergeben für Baumwolle bzw. merz. Baumwolle die in Tab. 2

Tabelle 2
Zusammensetzung der mit Natronlauge versch. Konz. behandelten BW. bzw. merz. BW.

Konz. d. Natronl.	Baumwolle			merz. Baumwolle		
	NaOH	$H_2O_{(3)}$	$H_2O_{(2)}$	NaOH	$H_2O_{(3)}$	$H_2O_{(2)}$
5,04	0,125	0,25	0,125	0,25	0,25	0,000
8,00	0,200	0,25	0,050	0,40	0,25	0,000
11,00	0,300	0,25	0,000	0,50	0,25	0,000
13,18	0,410	0,25	0,018	0,50	0,25	0,018
14,60	0,500	0,25	0,350	0,50	0,25	0,350
15,69	0,500	0,25	0,400	0,50	0,25	0,400
18,14	0,500	0,25	0,500	0,50	0,25	0,500

wiedergegebene Zusammensetzung. In der Tab. bedeuten: NaOH = Mol NaOH gebunden an Hydroxyl 2, $H_2O_{(2)}$ bzw. $H_2O_{(3)}$ = Mole Wasser als Hydratwasser an Hydroxylen in Stellung 2 bzw. 3.

Berechnet man aus der Zusammensetzung und den für die Hydratbildung an Hydroxylen 2 und 3 ermittelten Wärmetönungen unter Benützung der von Morrison, Campbell und Maass (4) gemessenen Wärmetönungen bei der Behandlung von Zellulose mit Laugen verschiedener Konz. die Wärmetönung für die Bindung von 1 Mol NaOH an Baumwoll-Zellulose entsprechend der Formulierung:

$$W_{NaOH} = W_{total} - W_{Hydrat\ 2} - W_{Hydrat\ 3} - \text{Verd. W. NaOH},$$

worin alle Wärmetönungen als molare einzusetzen sind bzw. Verd. W. NaOH die Verdünnungswärme einer großen Menge Natronlauge durch ein Mol Wasser bedeutet, so erhält man für Laugenkonzentrationen bis 13,18% einen konstanten Wert von 6792 cal/Mol NaOH, während die für höhere Konz. berechneten Werte nicht befriedigen, bzw. die Menge durch den Kristall der Zellulose II aufgenommenen Wassers unbekannt ist.

Nimmt man als Ursache für die Umwandlung von Zellulose I in Zellulose II bei der Merzerisierung die Quellung an (5), so er-

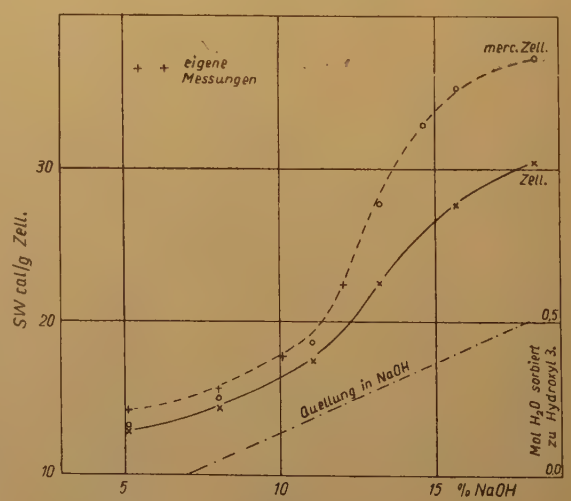


Abb. 1

gibt sich aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Kurve, daß der eigentliche Quellungsvorgang linear zwischen etwa 7 und 18% NaOH zum Maximum führt. Berücksichtigt man weiters, daß die Umwandlung des Gitters durch intermizellare Quellung unter Bildung des Hydrates I erfolgt, so ergibt sich die in der dritten Kolonne der Tab. 3 gegebene Menge dieses Hydrates angenähert aus der Kurve.

Tabelle 3

Wärmetönungen in cal/Mol an Baumwolle

Konz. d. NaOH gemess.	$-H_2O_{(2)}$	$-H_2O_{(3)}$	$-VW_{NaOH}$	WT/Mol NaOH
5,05	2100 —	453 —	792 + 3 = 855 : 0,125	6840
8,00	2334 —	182 —	792 + 4 = 1364 : 0,200	6820
11,00	2803 —	0 —	792 = 2011 : 0,300	6703
13,18	3656 —	65 —	792 — 8 = 2791 : 0,410	6807
14,60	4280 —	1268 —	792 — 12 = 2208 : 0,500	4416
15,69	4600 —	1450 —	792 — 17 = 2341 : 0,500	4682
18,14	4951 —	1812 —	792 — 32 = 2315 : 0,500	4630

Rechnet man nunmehr unter Berücksichtigung der so ermittelten Mengen Hydrat I, dann erhält man die in Tab. 3 zusammengefaßten Wärmetönungen für Baumwollzellulose, woraus sich die Merzerisierungswärme zu: 2216 cal/Mol NaOH, und da je Mol $C_6H_{10}O_5$ 0,5 Mol NaOH aufgenommen werden zu: 1108 cal/$C_6H_{10}O_5$ ergibt.

Wesentlich unbefriedigender verliefen die Berechnungen unter Verwendung der dem Schrifttum entnommenen Wärmetönungen für merz. BW.-Zellulose. Während bei Verwendung von Laugen von mehr als 14% die gefundenen Wärmetönungen mit einem Durchschnitt von 6668 cal sehr gut mit dem an BW. gefundenen Mittelwert von 6792 cal übereinstimmen, liegen die Werte mit niedriger konzentrierten Laugen bei Streuungen bis 45% um 5500 cal ohne einen Gang aufzuweisen. Bereits diese Sprünge ließen vermuten, daß die Messungen nicht genügend genau sind. Dies ist umso bemerkenswerter, als die Messungen an BW. ganz allgemein und an merz. BW. bei hohen Laugenkonzentrationen eine gute Übereinstimmung zeigen. Wir haben die Messungen daher wiederholt und festgestellt, daß die aus Laugen niedriger Konz. aufgenommenen Mengen NaOH in der Zeit bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz, nach der die Messung also unterbrochen wird, keineswegs dem Gleichgewicht entsprechen, sondern wesentlich niedriger liegen. Titriert man die Natronlauge nach beendeter kalorimetrischer Bestimmung, erhält man die in Tab. 4 wiedergegebenen Verhältnisse, aus denen sich ergibt, daß die gemessenen Wärmetönungen etwa den im Schrifttum angegebenen entsprechen (Abb. 1), daß jedoch die aufgenommene Menge NaOH wesentlich unter der von uns früher bestimmten liegt (6). Zur Kontrolle haben wir die Aufnahme von NaOH beim Gleichgewicht — zweistündiges Schütteln — bestimmt und mit unseren früheren Messungen ausgezeichnet übereinstimmende Werte gefunden. Warum sich diese Erscheinung nur bei merz. BW. und bei niedrigen Laugenkonzentrationen zeigt, hängt wohl mit dem notwendigen scharfen Trocknen vor den Messungen zusammen.

Tabelle 4

merz. Baumwolle

Konz. d. NaOH	Zusammensetzung NaOH (titr)	$H_2O_{(3)}$	$H_2O_{(2)}$	WT/g Zell. gef.	WT/Mol NaOH ber.
5,00	0,21	+ 0,25	+ 0,040	14,21	6514
8,00	0,28	+ 0,25	+ 0,000	15,65	6275
11,00	0,31	+ 0,25	+ 0,000	17,71	6700
12,00	0,42	+ 0,25	+ 0,000	22,34	6726
13,18	0,50	+ 0,25	+ 0,018	27,69 (4)	7156
14,60	0,50	+ 0,25	+ 0,350	32,72 (4)	6456
15,69	0,50	+ 0,25	+ 0,400	35,22 (4)	6892
18,14	0,50	+ 0,25	+ 0,500	37,19 (4)	6656
					6682

Vergleicht man nunmehr die Berechnungen der an Baumwolle bzw. merz. Baumwolle gefundenen Wärmetönungen für die Aufnahme von 1 Mol NaOH, so ergibt sich mit 6792 bzw. 6682 cal. eine gute Übereinstimmung. Damit aber ist nicht nur der Absolutwert dieser Wärmetönung, der durchaus in der Größenordnung der Verbindungsbildung liegt, ermittelt, sondern auch der bei der Umwandlung der Zellulose I in Zellulose II notwendige Energieaufwand, der für Baumwoll-Zellulose mit etwa 75% Kristall etwa 1108 cal/Mol oder für Zellulose I 1477 cal/Mol beträgt.

Zudem aber glauben wir, durch die möglich gewordene Durchrechnung der experimentell ermittelten Wärmetönungen einen weiteren Beweis unserer Auffassung der Faserstruktur von Baumwollfasern beigebracht zu haben.

Wir wollen nicht unterlassen darauf hinzuweisen, daß unsere Berechnungen für die Struktur der vollständig gequollenen Alkali-Zellulose I die folgende Zusammensetzung — ohne Berücksichtigung mechanisch eingeschlossener Mengen NaOH bzw. Wasser — voraussetzen:

0,50 Mol Hydrat I im Innern des Kristallinen, 0,25 Mol NaOH an Hydroxylen 2 des semikristallinen, 0,25 Mol NaOH an Hydroxylen 2 des amorphen und 0,25 Mol Wasser an Hydroxylen 3 des amorphen Faseranteils. Dies aber steht in einem gewissen Widerspruch zur von uns in der 17. Mitt. aus der Dichte für das Hydrat II abgeleiteten Struktur:

0,50 Mol Hydrat I im Innern des Kristallinen, 0,50 Mol Wasser an den Hydroxylen 2 und 3 des semikristallinen und 0,50 Mol Wasser an den Hydroxylen 2 und 3 des amorphen Faseranteils. War-

um im Falle der Alkali-Zellulose I die Hydroxylgruppen in Stellung 3 des semikristallinen Anteils nicht zur Hydratbildung befähigt sind, während sie nach dem Auswaschen des NaOH dazu befähigt scheinen, bleibt offen. Es hat den Anschein, daß die Hydroxylgruppen in Stellung 3 des semikristallinen Faseranteils durch die an den Hydroxylen in 2 gebundenen Moleküle NaOH blockiert sind, nach der Regenerierung der Faser für die Hydratbildung frei werden und erst beim Trocknen aus räumlichen Gründen neuerlich gegen Wasser stabile Wasserstoffbrücken bilden. Dies ist der Grund, weshalb das Hydrat II ausschließlich von der Seite höchster Quellung her erreichbar ist.

Wir haben durch eigene Versuche die bereits früher ermittelten Wärmetönungen in verschieden konz. Natronlaugen ebenso bestätigt wie auch die Dichte des Hydrats II in Wasser, so daß an deren Realität nicht zu zweifeln ist.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung der früher ermittelten Faserstruktur von Baumwolle und merz. Baumwolle konnten die Wärmetönungen bei der Bildung der Zellulose-Hydrate an den Hydroxylgruppen 2 und 3 derselben Glukosereste berechnet werden zu:

Hydrat an 2 = 3,624 Kcal/Mol H_2O
Hydrat an 3 = 3,168 Kcal/Mol H_2O

Damit ergab sich die Möglichkeit aus den gefundenen Wärmetönungen bei der Behandlung von Baumwolle bzw. merz. Baumwolle mit verschieden konzentrierten Natronlaugen zu berechnen die Wärmetönungen:
der Aufnahme von NaOH durch Baumwolle zu: 6,737 Kcal/NaOH
der Merzerisierung von Baumwolle zu: 1,108 Kcal/$C_6H_{10}O_5$
der Umwandlung von Zellulose I in Zell. II: 1,477 Kcal/Mol Kristall

Literatur

1) Lauer, K., 17. Mitt. Kolloid-Z. **121**, 135 (1951).
2) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibers, 41 (Amsterdam 1945).
3) Champetier, G., Compt. rend. hebd. **195**, 280 (1932).
4) Morrison, Campbell und Maass, Can. J. Research **18B**, 168 (1940).
5) Heuser u. Bartunek, Cellulosechem. **6**, 19 (1925).
6) Lauer, K., 15. Mitt., Kolloid-Z. **121**, 33 (1951).

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über die Anwendung der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel in der Rheologie

Von W. Scheele und Th. T. Timm

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1951)

I.

Bei der Darstellung physikalisch-chemischer Versuchsergebnisse ist es keine Seltenheit, daß die jeweils betrachteten Zusammenhänge durch eine Potenzformel wiedergegeben werden können. Das Coulombsche Gesetz (1), das Newtonsche Gravitationsgesetz (2), der Ausdruck für die abstoßenden Kräfte zwischen zwei sich auf endliche Abstände nähernden Ionen (3), die Boedecker-Freundlichsche Adsorptionisotherme (4), die Viskositätsformel von H. Staudinger und W. Kuhn für Lösungen linearer Fadenmoleküle (5), die Formel von Freundlich und Posnjak für den Quellungsdruck (6), die zahlreichen Ausdrücke für die Konzentrationsfunktion der Viskosität von Lösungen (7) u. ä. m. sind Beispiele hierfür; und die von de Waele und später unabhängig von diesem von Wo. Ostwald aufgestellte Beziehung zwischen Schubspannung und Fließgeschwindigkeit (8) bei nicht-Newtonschen Körpern ist auch eine solche Potenzformel.

$$K = \frac{z^2 e^2}{r^2} \qquad (1)$$

K = Kraft, z = Anzahl der Ladungen, e = Elementarquantum, r = Abstand der Ionen voneinander (Coulomb).

$$K = \frac{m' m''}{a^2} \text{ const.} \qquad (2)$$

K = Kraft, m' und m'' = Massen der Körper, a = Abstand der Massenschwerpunkte voneinander (Newton).

$$K = \frac{a}{r^p} \qquad (3)$$

K = Kraft, a und p sind Konstanten, r = Abstand der Ionen voneinander (M. Born).

$$a = \alpha\, p^{1/n} \qquad (4)$$

a = adsorbierte Menge in Gramm Adsorptiv pro Gramm Adsorbens, p = Gleichgewichtsdruck, 1/n = Konstante mit $n > 1$, α = Adsorbierbarkeit (Boedecker, Freundlich).

$$[\eta] = K_m \cdot P^{\alpha} \qquad (5)$$

$[\eta]$ = Grundviskosität bzw. Viskositätszahl, K_m = Konstante, abhängig von Stoff und Lösungsmittel, P = Polymerisationsgrad, α = Konstante, abhängig von Stoff und Lösungsmittel.

$$P = P_0 \cdot c^{\nu} \qquad (6)$$

P = Quellungsdruck, c = Konzentration, P_0 = Quellungsdruck bei c = 1, ν = Konstante (Freundlich u. Posnjak).

$$\eta_r = \left[1 + \frac{2{,}5\, V_0\, c_v}{6}\right]^6 ; \quad \eta_r = \left[1 + \frac{[\eta]\, c_g}{8}\right]^8 \qquad (7)$$

V_0 = Voluminosität, c_v = Volumenkonzentration, c_g = Konzentration in g%, η_r = relative Viskosität, $[\eta]$ = Grundviskosität bzw. Viskositätszahl (Bredée u. de Booys; Philippoff u. Hess).

$$v = k \cdot \tau^n \qquad (8)$$

v = Fließgeschwindigkeit, τ = Schubspannung, k und n = Konstanten (de Waele-Wo. Ostwald).

Die Beurteilung derartiger sich aus experimentellen Erfahrungen ableitenden Gesetzmäßigkeiten stößt auf Schwierigkeiten, wenn es sich dabei zunächst lediglich um mathematische Formulierungen handelt und theoretische Ansätze fehlen, die die Bedeutung der auftretenden Konstanten erklären können.

Z. B. vermag die Adsorptionsisotherme von Boedecker und Freundlich (4) nur das mittlere Stück der experimentellen Kurve zu beschreiben, während sie sowohl bei sehr kleinen Drucken (Konzentrationen), wo die adsorbierte Menge linear mit dem Gleichgewichtsdruck (Gleichgewichtskonzentration) ansteigt, als auch bei sehr hohen Drucken (Konzentrationen), wo Sättigung eintritt, versagt. Gleichung (4) ist somit eine echte Interpolationsformel und gilt auch im mittleren Teil der Isotherme nicht immer genügend genau. Immerhin hat sie doch dazu beigetragen, Ordnung in die Adsorptionsphänomene zu bringen, und geholfen, gewisse Regelmäßigkeiten in dem Verhalten der Sorbenden zu erkennen. Freilich ist der Exponent 1/n in (4) zunächst nur eine Größe formalen Charakters, deren physikalische Bedeutung durch Diskussion eines sehr breiten Versuchsmaterials bzw. durch Anwendung zusätzlicher Methoden in Erfahrung gebracht werden muß.

Nach unserer Betrachtung ist auch die von H. Staudinger aufgefundene Beziehung zwischen Grundviskosität oder Viskositätszahl und Polymerisationsgrad (5) eigentlich kein Gesetz in strengem Sinne; vielmehr handelt es sich auch hierbei um einen empirischen, aus der Erfahrung ableitbaren Zusammenhang. Der Exponent in (5) ist vom Stoff abhängig, indessen innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstant und nimmt Werte zwischen 0,5 und 1 an. Theoretische Untersuchungen von W. Kuhn sind damit in Einklang und haben darüber hinaus gezeigt, daß der Exponent mit dem Knäuelungsgrad der Fadenmoleküle zusammenhängt. Problematisch bleibt die Konstante K_m, die vom Lösungsmittel abhängt und deren Dimension sich mit dem Exponenten natürlich ändert.

Ähnlich wie die eben diskutierten Beispiele mögen die Verhältnisse bei den Beziehungen (6), (7) und (8) liegen.

Die noch so häufig erfolgende Bestätigung solcher Potenzformeln durch das Experiment vermag nun die Ablehnung, die sie vielfach speziell bei den Theoretikern erfahren, nicht zu beseitigen; sie sind induktiv und nicht deduktiv gewonnen, und man möchte in ihnen — häufig mit Recht — nicht gerne Naturgesetze erblicken. Man unterscheidet daher auch zwischen diesen Potenzformeln und anderen, bei denen es sich — wie in den Beispielen (1) und (2) — tatsächlich um Gesetze handelt, ist doch der Exponent in (1) und (2) unabhängig von Stoff und Temperatur konstant.

II.

Zu der Frage nach der Anwendung von Potenzformeln von der Art der Beziehung (8) in der Rheologie, die uns hier besonders beschäftigt, macht M. Reiner folgende, u. E. sehr treffende Bemerkung[1]):

This chapter forms one of the oldest of my manuscript and, since I wrote it, a synthesis of two power-equations known as the Nutting-Scott Blair power-equation has come to be widely used in the most diversified branches of rheology with great success. At the meeting of the British Rheologists' Club at London in October 1946, it was attacked by Professor Andrade, Dr. Weißenberg and even Mr. de Waele himself, who refused to recognise the de Waele-Ostwald equation as his legitimate child. The attack was on the lines of the foregoing considerations, but went so far that I felt I had to come forward in its defence. I pointed out that is a hard empirical fact found in many laboratories all over the world that observational results when plotted in log : log scale do give straight lines. The Nutting-Scott Blair equation is nothing else than an analytical expression of this empirical fact becoming manifest in the graphical representation. For instance, when Lee and collaborators at the Road Research Laboratory at Harmondsworth plotted the flow curves of different filler bitumen mixtures in log : log scale, they found a series of straight lines which up to a certain filler content had a slope of 1 in 1 and which above that content increased in slope. Now, evidently this indicates that there is a breakdown in the filler binder system at a certain definite filler content. This is revealed in the slopes of the log : log lines or, correspondingly, in the power of a Nutting — Scott Blair equation representing them, and one can therefore use the magnitude of that power as an „indicator" for the structural change."

[1]) Reiner, M., Deformation and Flow (London 1949), 107, dort auch ausführliche Stellungnahme zu der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel, 94 ff.

Aus den Ausführungen von M. Reiner geht auch für die de Waele-Ostwaldsche Formel hervor, daß ihre Gültigkeit in einem ausgedehnten Schubspannungsbereich außer Zweifel steht, daß sie daher für den nach stofflichen Zusammenhängen suchenden Chemiker von großem Nutzen sein kann[2]), daß aber die Bedeutung der in ihr auftretenden Konstanten in Erfahrung gebracht werden muß, bevor man entscheiden kann, ob sie auch über die formale Beschreibung der Versuchsergebnisse hinaus Beachtung verdient.

Nun haben wir im Laufe der Jahre eine größere Anzahl nicht-Newtonscher Fließvorgänge sowie besonders deren Temperaturabhängigkeit untersucht und daher sehr viel Zahlenmaterial über die Konstanten in (8) sammeln können[3]); und wenn dabei auch mit dem Konsistometer von Höppler gearbeitet wurde, in dem das Geschwindigkeitsgefälle nicht definiert ist, so ist natürlich die Diskussion der Ergebnisse dennoch statthaft und von Bedeutung, zumal wenn es auf die Erkennung grundsätzlicher Zusammenhänge ankommt. Das aber ist hier der Fall.

Auf die Temperaturfunktion des Exponenten n in (8) haben wir schon wiederholt aufmerksam gemacht[4]); sie macht es wahrscheinlich, daß n mit den Relaxationszeiten zusammenhängt. Im Hinblick auf die Ausführungen über die Beurteilung von Potenzformeln überhaupt, die im übrigen mehrere Diskussionspunkte bietet, möchten wir meinen, daß es von großem Interesse ist, bezüglich der de Waele-Ostwaldschen Formel (8) auf folgenden Umstand weiterhin aufmerksam zu machen.

Trägt man die jeweils ermittelten Exponenten n gegen log K auf, so erhält man für die einzelnen Systeme Geraden gleicher Neigung. Daraus folgert man zunächst, daß zwischen den beiden Konstanten in (8) eine Relation besteht, und diese ist für alle nicht-Newtonschen Stoffe wegen der übereinstimmenden Neigung der Geraden gleich. Alle Geraden können daher auch zur Deckung gebracht werden, wenn man „reduzierte" Werte von log K betrachtet und z. B. alle Konstanten K auf ihren Wert für $n = 1$ bezieht. Die sich dann ergebenden Verhältnisse werden durch die Kurven der Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Auf der Ordinate ist der Exponent n, auf der Abszisse $-\log K_{red.}$ aufgetragen. Die Geraden schneiden für $-\log K = 0$ die Ordinate bei $n = 1$, wie es sein muß, wenn man $-\log K$ auf $n = 1$ bezieht. Die nur geringe Streuung der Punkte legt Zeugnis von der Sauberkeit der durchgeführten Messungen ab. Die beiden Geraden der Abb. 1 und 2 sind im übrigen identisch. Nur deswegen wurden zwei Figuren gezeichnet, weil alle zur Verfügung stehenden Ergebnisse auf einer Geraden nicht untergebracht werden können. Auf der Geraden der Abb. 1 fallen die Meßergebnisse von 20 verschiedenen Systemen, auf der der Abb. 2 die von 8 Bitumen zusammen.

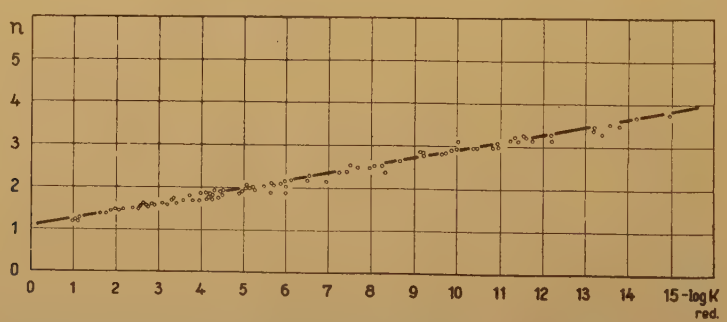


Abb. 1 Zusammenhang zwischen dem Exponenten n und der reduzierten Konstanten $K_{red.}$ der de Waele-Ostwaldschen Gleichung (8). Die Punkte auf der Geraden stammen aus Messungen an 6 polymer-homologen Vinylazetaten, 8 Mischungen eines Polyvinylazetats mit verschiedenen Sulfonamidderivaten, 1 Polymetakrylsäureester und 5 Mischungen eines Polyvinylazetats mit Phthalsäuredimethyl-, Phthalsäurediamyl-, Phthalsäuredimethylglykol-, Phthalsäurebutylglykol- und Phthalsäurebenzylbutylester
Die Gerade ist identisch mit der in Abb. 2

Es folgt daraus: Trägt man die reduzierten Konstanten $K_{red.}$ der de Waele-Ostwaldschen Potenzformel gegen den Exponenten n dieser Gleichung für verschiedenste Systeme (Polymerisate, Bitumen, plastifizierte Polymerisate) auf, so fallen die eingetrage-

[2]) Vergl. dazu R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden u. Leipzig 1950), 11, 154, 166, 173, 199, 262 u. 278 dort auch jeweils weitere Literaturangaben.

[3]) Scheele, W. u. Mitarbeiter, Z. Naturforschg. **4a**, 433 (1949); Kolloid-Z. **114**, 73 (1949); ebenda **115**, 113 (1949).

[4]) Scheele, W. u. Th. Timm, Z. Naturforschung **4a**, 639 (1949); Kolloid-Z. **116**, 129 (1950).

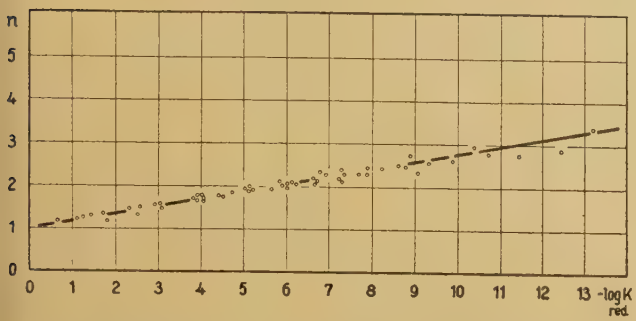


Abb. 2 Zusammenhang zwischen dem Exponenten n und der reduzierten Konstanten $K_{red.}$ der de Waele-Ostwaldschen Gleichung (8). Die Punkte der Geraden stammen aus Messungen an 8 verschiedenen Bitumina (Erdöl- sowie Steinkohlenteerbitumina). Die Gerade ist identisch mit der in Abb. 1

nen Punkte auf einer einzigen Kurve zusammen; speziell bei Auftragen von log K gegen n erhält man eine Gerade. Alle nicht-Newtonschen Systeme erweisen sich so als rheologisch übereinstimmend. Vielleicht darf man auch so sagen: In einer reduzierten Form beinhaltet die de Waele-Ostwaldsche Potenzformel ein rheologisches Korrespondenzprinzip; sie zeigt dann nämlich, daß sich alle Stoffe — unabhängig von ihrer chemischen Konstitution — im nicht-Newtonschen Gebiet rheologisch übereinstimmend verhalten. Gleichung (8) dürfte daher auch mit dem nicht-Newtonschen Fließvorgang überhaupt verhaftet sein.

In früheren Veröffentlichungen[5]) haben wir vielfach das dimensionskonstante Integral über τdv der Fließkurven betrachtet. Es läßt sich entweder durch Ausmessen der Fläche, die eine Fließkurve mit der Ordinate einschließt, bestimmen oder aber auch berechnen, indem man τ mittels der de Waele-Ostwaldschen Formel substituiert und das Integral löst. In jedem Falle muß die Integrationsgrenze natürlich bei vergleichenden Untersuchungen festgesetzt werden. Die Berechnung liefert dann:

$$W = K^{-1/n} \frac{n}{n+1} v^{(n+1)/n} . \qquad (9)$$

In (9) ist W die Verformungsleistung[6]), n und K sind die Konstanten der de Waele-Ostwaldschen Formel (8). Setzt man für $v = 1$, so folgt weiterhin:

$$W_S = K^{-1/n} \frac{n}{n+1} . \qquad (10)$$

In (10) ist W_S die spezifische Verformungsleistung.

Nun wurde gezeigt, daß man die Konstante K in (8) immer durch n ausdrücken und — für alle Stoffe übereinstimmend — jedem Wert des Exponenten n ein reduziertes $K_{red.}$ zuordnen kann. Führt man $K_{red.}$ in (10) ein, so erhält man einen Ausdruck für die reduzierte spezifische Verformungsleistung $W_{S\,(red.)}$:

$$W_{S\,(red.)} = K_{red.}^{-1/n} \frac{n}{n+1} ; \quad K_{red.} = \frac{K_{n=x}}{K_{n=1}} . \qquad (11)$$

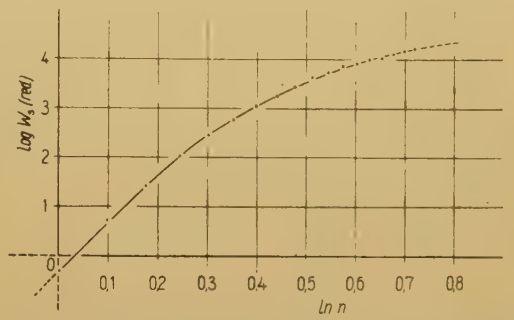


Abb. 3 Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Verformungsleistung vom Exponenten n der de Waele-Ostwaldschen Gleichung

In Abb. 3 ist reduzierte spezifische Verformungsleistung in Abhängigkeit vom Exponenten n aufgetragen. Auf der Ordinate ist $\log W_{S\,(red.)}$, auf der Abszisse $\log n$ aufgetragen. Die Kurve hat für alle Stoffe in ihrem nicht-Newtonschen Zustand Gültigkeit. Bei Kenntnis von n kann man daher aus der Kurve sofort den log der reduzierten spezifischen Verformungsleistung entnehmen.

Es ergibt sich: Nicht-Newtonsche Körper haben, für gleiches n gleiche Werte ihrer reduzierten Verformungsleistungen, gleiche obere Grenze des Integrals vorausgesetzt, d. h. bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle sind alle reduzierten Verformungsintegrale korrespondenzmäßig vergleichbar.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß zwischen den Konstanten in der de Waele-Ostwaldschen Gleichung eine für alle Stoffe gleiche Relation besteht. Die sich daraus ergebenden Folgerungen wurden diskutiert.

[5]) Scheele, W. u. Mitarbeiter, loc. cit., Fußnote [3]) und [4]).

[6]) Es ist vorgeschlagen worden, statt des Integrals über τdv das Produkt τv zu betrachten (vergl. die Diskussionsbemerkung, Kolloid-Z. **120**, 116, 118 (1951). Hierzu sei nochmals hervorgehoben: Beide Größen sind Leistungen und ihre Temperaturfunktionen liefern gleiche Aktivierungsenergie. Nun mag man — die üblichen Konventionen beachtend — der Verformungsleistung τv den Vorzug geben wollen, doch wird die Sache, auf die es hier ankommt, dadurch nicht gefördert. Während nämlich das Integral über τdv in jedem Falle eindeutig ist, weil es den gesamten Kurvenverlauf beinhaltet, ist die Verformungsleistung τv mehrdeutig; denn durch einen gegebenen Punkt im v-τ-Diagramm mit festem Produkt τv können unendlich viele Fließkurven gelegt werden. Wir bevorzugen daher das Integral über τdv und betonen nochmals, daß beide Größen gleiche Aktivierungsenergie liefern.

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des nicht-Newtonschen Fließens bei Kettenpolymerisaten und ihrem Einfrierbereich

Von W. Scheele und Th. Timm

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1951)

I.

Farrow und Lowe, de Waele, sowie Wo. Ostwald[1]) haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Fließkurven nicht-Newtonscher Körper durch eine Potenzformel

$$v = K \cdot \tau^n \qquad (1)$$

beschrieben werden können. Seitdem spielt diese Interpolationsformel eine nicht geringe Rolle in der Rheologie; ihre Bedeutung und Anwendbarkeit sind vielfach diskutiert worden[2]).

Zahlreiche Bestimmungen des Exponenten n in (1) hat z. B. R. Houwink an verschiedenen hochkonsistenten, lösungsmittelfreien nicht-Newtonschen Körpern (Bitumen, Kondensations- und Polymerisationsharze) mit einem Parallelplattenplastometer durchgeführt[3]). Andere Experimentatoren haben gezeigt, daß Mischungen von Bitumen mit Füllstoffen charakteristische Änderungen des Exponenten n mit dem Füllstoffgehalt erkennen lassen[4]).

Besonders zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit der Strukturviskosität von Lösungen beschäftigen; unter ihnen mögen die Untersuchungen von W. Philippoff[5]) von besonderer Bedeutung sein, weil sie über die Gestalt der Fließkurven nicht-Newtonscher Lösungen erschöpfend Auskunft geben.

In neuerer Zeit haben wir selber rheologische Untersuchungen an nicht-Newtonschen Körpern angestellt, wobei wir uns des Konsistometers von Höppler bedienten. In allen Fällen fanden wir die Interpolationsformel (1) erfüllt[6]).

Kürzlich machten wir weiterhin darauf aufmerksam, daß die Fließkurven solcher lösungsmittelfreier Polymerisate sowohl bei sehr kleinen als auch sehr hohen Fließgeschwindigkeiten Geraden sein müssen[7]). Dieses mußte aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Verformung vom Geschwindigkeitsgefälle gefolgert werden[8]). Es sieht daher so aus, als ob die Fließkurven lösungsmittelfreier, hochkonsistenter nicht-Newtonscher Körper den gleichen Habitus besitzen wie die nicht-Newtonschen Lösungen, deren Verlauf, wie schon erwähnt, von W. Philippoff beschrieben wurde.

II.

Die vielfach benutzte Beziehung (1) gestattet als Interpolationsformel zunächst nur eine formale Darstellung rheologischer Versuchsergebnisse. Die Erfahrung lehrt, daß der Exponent mit Stoff und Temperatur veränderlich ist; damit aber wechselt die Konstante K ihre Dimension. Für $v = 0$ und $v = \infty$ versagt Gleichung (1); ein Stoff mit unendlicher Viskosität ist ebenso wenig vorstellbar wie eine mit der Schubspannung zu unendlich großen Werten anwachsende Fluidität.

---

[1]) de Waele, A., J. Oil Colour Chem. Assoc. **6**, 33 (1923); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925); ebenda **47**, 176 (1929).

[2]) Green, H., Industrial Rheology and Rheological Structures 135 (New York 1949); M. Reiner, Deformation and Flow 94 ff. (London 1948).

[3]) Houwink, R., Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934).

[4]) Vergl. dazu R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1950), Abschn. über Bitumina 168 ff., dort auch weitere Literaturangaben.

[5]) Die wesentlichen Ergebnisse seiner Untersuchungen hat W. Philippoff in seinem Buch „Die Viskosität der Kolloide" abgehandelt (Dresden und Leipzig 1942). — W. Philippoff hat auch eine empirische Formel vorgeschlagen, die die Fließkurven nicht-Newtonscher Lösungen beschreiben soll und die den linearen Anfangsteil sowie das lineare Stück bei hohen Geschwindigkeitsgefällen berücksichtigt. Eine kritische Betrachtung dazu findet man bei M. Reiner, loc. cit. 111.

[6]) Scheele, W., Z. Naturforschg. **4a**, 433 (1949); W. Scheele und Th. Timm, Z. Naturforschg. **4a**, 639 (1949); W. Scheele, Kolloid-Z. **115**, 113 (1949); W. Scheele, N. Ellerbroek und I. Friedrich, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949); W. Scheele und Th. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950).

[7]) R. Houwink nimmt bei Polyvinylazetat eine untere Fließgrenze f_1 an (R. Houwink, loc. cit. Fußnote 4, 151). Dieser Feststellung können wir uns vorerst nicht anschließen.

[8]) Scheele, W., Farben, Lacke, Anstrichstoffe **1950**, H. 2, 48; W. Scheele und Th. Timm, Kolloid-Z. **120**, 103 (1951).

Die aufgeführten Gesichtspunkte haben zur Folge gehabt, daß die Interpolationsformel (1) mit sehr viel Vorbehalt angewendet wird. Selbst A. de Waele, der sie erstmalig vorschlug, hat später nachdrücklich Bedenken geäußert, so daß M. Reiner, selbst ein starker Kritiker der Interpolationsformel, auch auf ihre Leistungsfähigkeit hinzuweisen sich veranlaßt sah[9]). Wir selber haben eine weniger scharfe Haltung eingenommen und schließen uns mehr dem Standpunkt von G. W. Scott Blair an, den dieser im Anschluß an den Vortrag, den der eine von uns (W. Scheele) auf der Marburger Diskussionstagung gehalten hat, in dieser Frage eingenommen hat[10]). Wir sehen es daher auch nach wie vor als wesentliche Aufgabe an, die physikalisch-chemische Bedeutung der in (1) auftretenden Konstanten K und n in Erfahrung zu bringen, und haben angenommen, daß in diesem Zusammenhang die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Fließens von Bedeutung sein könne.

Bei eingehender experimenteller Untersuchung seiner Temperaturabhängigkeit fanden wir, daß der Exponent, von dem bislang nur bekannt war, daß er mit der Temperatur abnimmt und umso größer ist, je hochelastischer das betrachtete Material ist, in Abhängigkeit von der Temperatur durch ein Maximum geht[11]). Dieses Ergebnis ist u. E. von außerordentlicher Bedeutung, drückt es doch aus, daß es für die Erscheinung des nicht-Newtonschen Fließens jeweils eine Temperatur maximaler Ausprägung gibt. Unter Beachtung der von W. Kuhn[12]) entwickelten Vorstellung über das Auftreten der Hochelastizität haben wir eine qualitative Deutung des n-Maximums gegeben[13]). Inzwischen wurde weiterhin untersucht, ob die Temperaturfunktion des Exponenten n mit dem Einfrierbereich in Verbindung gebracht werden kann.

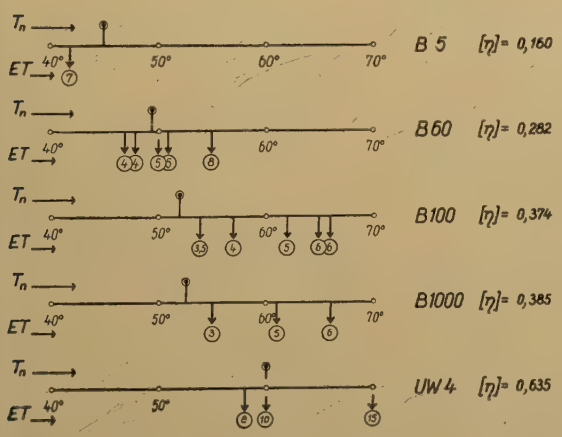


Abb. 1 Darstellung des Zusammenhanges zwischen dilatometrisch gemessener Einfriertemperatur ET und Temperatur des Maximums des Exponenten n der de Waele-Ostwaldschen Beziehung T_n.

III.

Zur Bestimmung der Einfriertemperatur[14]) ermittelten wir in Anlehnung an die Untersuchungen von E. Jenckel[15]) die Volumen-Temperaturkurven. Auch bedienten wir uns dabei im wesentlichen der von ihm entwickelten Versuchsanordnung, benutzten allerdings nicht das beschriebene Mikrodilatometer sondern Vorrichtungen größerer Abmessungen, deren Beschickung mit Polymerisat und Quecksilber leichter auszuführen war als bei den kleineren Apparaten. Es wurde darauf geachtet, daß das Volumen des Polymerisats im Dilatometer das des Quecksilbers erheblich übertrifft. Aus den Dilatometerablesungen wurden die Volumen-Temperaturkurven berechnet, indem die Volumenänderung des Quecksilbers in Abzug gebracht wurde.

Die Versuchsergebnisse enthält die Darstellung der Abb. 1. Auf den 5 Temperaturskalen sind nach oben die Temperaturen des n-Maximums (T_n) und nach unten die Einfriertemperaturen (ET) von 5 Polyvinylazetaten (Knickpunkte der Volumen-Temperaturkurven) abgetragen. Die Zahlen im Kreis an den Spitzen der nach unten gerichteten Pfeile bedeuten die Abkühlungsgeschwindigkeiten (Grad pro Std.), die bei der Aufnahme der V-T-Kurven jeweils eingehalten wurden.

Es zeigt sich, daß in der Reihe der untersuchten Polyvinylazetate B 5, B 60, B 100, B 1000, UW 4 von oben nach unten sowohl die Temperatur des n-Maximums als auch

[9]) Reiner, M., Deformation and Flow, 107 (London 1948).
[10]) Scott Blair, G. W., Kolloid-Z. **120**, 118 (1951).
[11]) Scheele, W. und Th. Timm, loc. cit., Fußnote 6.
[12]) Kuhn, W., Z. phys. Chem. **B 42**, 1 (1939).
[13]) Scheele, W. und Th. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950).
[14]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen: T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers 120ff. (NewYork 1948); Advances in Colloid Science **II** (New York 1946); Abschnitt „Second Order Transition"; E. Jenckel, Kolloid-Z. **120**, 160 (1951); E. Jenckel, Z. angew. Chem. **54**, 475 (1941); E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942); E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941).
[15]) Jenckel, E. u. K. Ueberreiter, Z. phys. Chem. **A 182**, 361 (1938).

die Einfriertemperaturen mit dem Polymerisationsgrad (zunehmende Werte für $[\eta]$ in dieser Reihe) ansteigen. Am wenigsten unterscheiden sich B 100 und B 1000 im Polymerisationsgrad, und entsprechend sind auch Unterschiede zwischen T_n und ET bei diesen beiden Polymerisaten praktisch nicht vorhanden.

Sehr deutlich kommt die Abhängigkeit der ET von der Versuchszeit, d. h. von der Abkühlungsgeschwindigkeit zum Ausdruck, je größer diese ist, umso höher werden die Einfriertemperaturen gefunden.

Während nun in jedem Falle viele Einfriertemperaturen denkbar sind, weil man bei der Aufnahme einer Volumen-Temperaturkurve die Versuchszeit beliebig ändern kann, gibt es in einem gegebenen Plastometer, d. h. in einem einmal festgelegten Schubspannungsbereich, natürlich immer nur ein einziges n-Maximum. Es fällt in vorliegendem Falle (Verwendung des Konsistometers von Höppler) praktisch mit den jeweils tiefsten Einfriertemperaturen zusammen. Man könnte nach diesen Ergebnissen der Ansicht sein, daß T_n sich vielleicht mit der Temperaturspanne decken wird, in der sich mit sinkender Abkühlungsgeschwindigkeit die Einfriertemperaturen häufen und die V-T-Kurven in Geraden übergehen werden. Doch dürften die Verhältnisse verwickelter sein.

Nach den experimentellen Ergebnissen scheint es sicher, daß sich in jedem Falle die Abkühlungsgeschwindigkeit so einstellen läßt, daß sich eine mit der Temperatur des n-Maximum zusammenfallende Einfriertemperatur ergibt; und da ein Stoff bei T_n ein Maximum an Hochelastizität zeigt, wird dieses auch in ET der Fall sein. Daher wird man sagen können, daß T_n und ET kommensurabel sind, wenn auch nicht vergessen werden darf, daß auch Gläser, die Newtonsches Fließen zeigen, eine Einfriertemperatur haben, obwohl bei ihnen stets $n = 1$ ist.

Da es in einem gegebenen Plastometer für einen ins Auge gefaßten Körper offenbar nur ein einziges n-Maximum gibt, weil sich bei einem stationären Fließvorgang „diskrete Versuchszeiten" selber einstellen, so kommt man auf den Gedanken, daß das n-Maximum vielleicht bei Abänderung des Deformationstyps auch nach anderen Temperaturen verschoben werden kann, genau so wie der Knickpunkt der Volumen-Temperatur-Kurve sich mit der Abkühlungsgeschwindigkeit verschiebt.

Unsere experimentellen Erfahrungen reichen freilich nicht aus, um zu prüfen, ob eine solche Vermutung zutrifft; doch kann man allgemeine Beobachtungen anführen, die sie zu stützen scheinen.

Bekanntlich wird vor Eintreten stationären Fließens ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Anlaufvorgang beobachtet; die gemessene mittlere Fließgeschwindigkeit klingt ab, um endlich konstant zu werden. Zur Illustration sind in Abb. 2 solche Anlaufvorgänge für ein Polyvinylazetat mittleren Polymerisationsgrades bei 45° C und verschiedenen Schubspannungen dargestellt. Auf der Abszisse findet man die Zeit in Sekunden, auf der Ordinate die Verformung γ in mm Fließweg. Man sieht, wie die anfangs gekrümmten Kurven schließlich in Geraden übergehen ($d\gamma/dt = \text{const}$). Es läßt sich nun zeigen, daß der Anlaufvorgang stets um so ausgedehnter ist, je größer der Exponent n ist. Es hat aber auch den Anschein, als ob der Umfang der Anlaufperiode von der Art des Deformationsprozesses abhängt. Wenn das aber zutrifft, dürfte es nicht ausgeschlossen sein, daß auch der Exponent n mit dem Deformationstyp veränderlich ist, so daß sich dann auch das gesamte rheologische

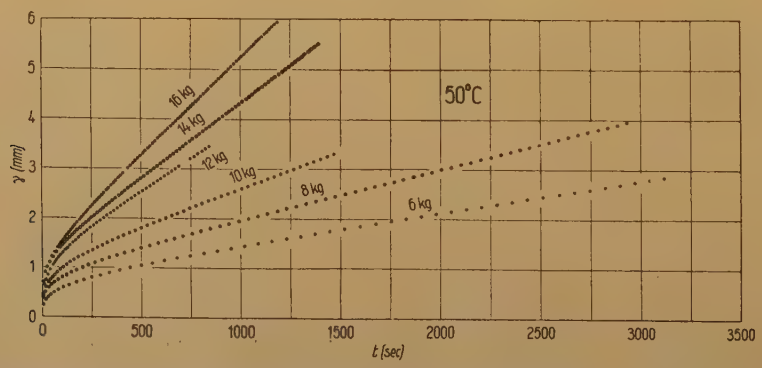


Abb. 2 Anlaufvorgänge bei einem Polyvinylazetat mittleren Polymerisationsgrades bei 45° und verschiedenen Schubspannungen

Bild nach anderen Temperaturbereichen verlagern kann.

Die angestellten Überlegungen unterstellen die Abhängigkeit der „diskreten Versuchszeiten" vom Deformationstyp und führen so zu der Vermutung, daß für einen gegebenen Stoff mehrere n-Maxima denkbar sind, entsprechend der Erfahrung, wonach es auch je nach Versuchszeit viele Einfriertemperaturen gibt.

Wie die Erfahrung lehrt, haben plastische Materialien bei der Einfriertemperatur praktisch gleiche Konsistenz[16]). Viskositäten zwischen 10^{11} und 10^{13} Poisen wurden gemessen. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis berechnen sich auch für die Temperatur des Maximums des Exponenten n für alle Stoffe gleiche Werte für das Verformungsintegral (Verformungsleistung)[17]), gleiche obere Grenze des Integrals natürlich vorausgesetzt. Die Daten der Tabelle 1 zeigen dieses. Das Resultat ist so überzeugend, daß sich eine nähere Diskussion erübrigt. Es zeigt eben auch, daß T_n und ET vergleichbaren Zuständen der Polymerisate entsprechen.

[16]) Vgl. die Arbeiten von E. Jenckel, loc. cit. ferner R. Houwink, loc. cit., Fußnote 4, 50.

[17]) Scheele, W. u. Mitarbeiter, loc. cit., Fußnote 6.

Tabelle 1

Logarithmen der Verformungsintegrale (log W) einiger Polymerisate bei der Temperatur des Maximums des Exponenten n der deWaele-Ostwaldschen Gleichung für verschiedene obere Grenzen des Integrals (log v)

Polymerisat	log W für log v = −1	−2	−3	−4	−5
Polyvinylazetat B 5	5,9	4,3	2,7	0,9	−0,7	−2,4
Polyvinylazetat B 60	5,9	4,4	2,9	1,4	−0,1	−1,6
Polyvinylazetat B 100	5,8	4,4	2,9	1,4	−0,08	−1,6
Polyvinylazetat UW 4	5,2	3,9	2,6	1,3	0,03	−1,3
Polymetakrylsäureester	5,2	4,2	2,9	1,6	0,3	−1 0
Polyvinylazetat B 60 + Adipinsäurehexylester	5,6	4,0	2,4	0,8	−0,8	−2,4
Polyvinylazetat B 60 + Arylsulfonamide						
I		4,6	3,0	1,5	−0,08	−1,6
II	5,8	4,7	3,0	1,4	−0,3	−2,0
III	5,8	4,4	2,7	1,1	−0,4	−2,0
IV	5,9	4,4	2,9	1,2	−0,4	−2,0
V	5,8	4,3	2,7	1,4	−0,4	−1,9
VI	5,9	4,3	2,7	1,1	−0,5	−2,1
VII	5,7	4,1	2,6	1,2	−0,4	−1,9
VIII	5,7	4,2	2,6	1,1	−0,4	−1,9

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß das Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten n der deWaele-Ostwaldschen Formel in den Bereich der dilatometrisch gemessenen Einfriertemperaturen fällt, und daß alle Stoffe im n-Maximum gleiche Verformungsleistungen besitzen. Die Ergebnisse wurden diskutiert.

Aus der Universität von Allahabad, Indien, Chemistry Department

Viskositätsänderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentration

Von Satya Prakash und Prem Nath Saxena[1])

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1950)

Einleitung

In einer der früheren Veröffentlichungen hat Prakash (1) gezeigt, daß sich im Falle von gelbildenden Solen die Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit exponentiell gemäß der Gleichung $\eta_t = \eta_0 \cdot e^{kt}$ ändert. Diese Erscheinungen wurden an Zirkonhydroxyd-, Zirkonborat-, Eisenarsenat-, Eisenphosphat-, Zinnarsenat- und Thoriumarsenat-Gelen untersucht, und man kann auf Grund der Ergebnisse die Anteile des im Gel an der Oberfläche, sowie des strukturell gebundenen Wassers berechnen. Die Änderung der Viskosität von Solen im Verlauf der Gelbildung, insbesondere die Sol-Gel-Umwandlung, wurde in weiteren Arbeiten von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt, z. B. auch der Zusammenhang der Phasen während der Sol-Gel-Umwandlung (2), (3).

In einer anderen Reihe von Veröffentlichungen (4) haben Prakash und Dube die Kinetik der Sol-Gel-Umwandlung betrachtet und den Paineschen Ausdruck ($R \sim c^p$) (5), der ursprünglich für ein Kupfersol abgeleitet wurde, mit Erfolg auf die Gelbildung angewendet. Darin bedeutet R die Koagulationsgeschwindigkeit, c die Konzen-

[1]) Übersetzt von Dipl. Chem. O. Broens (Marburg/L.).

tration des Anions, und p eine Konstante. Sie fanden, daß

$$S = \frac{1}{\Theta} = R \cdot c^p \text{ oder } \log S = p \cdot \log c + \log R$$

(worin S = Geschwindigkeit der Gelbildung, c = Konzentration des Elektrolyts, Θ = Zeit der Gelbildung und R und p Konstanten sind). Diese Gleichung läßt sich sehr gut auf die Gelbildung anwenden.

Wie allgemein bekannt, wandelt sich ein Sol schneller, als die Konzentration des koagulierenden Elektrolyten ansteigt, in ein Gel um, und die Viskosität ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit mit erhöhter Elektrolytkonzentration rascher. In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die beiden Einflüsse, den der Zeit und den des Elektrolyten, auf die Viskositätsänderungen des in der Gelbildung begriffenen Sols miteinander zu verbinden.

Wenn die Konzentration des Elektrolyten c ist, so ändert sich die Viskosität des Sols mit der Zeit gemäß:

$$\eta_{t_c} = \eta_{0_c} \cdot e^{h_c \cdot t}$$

Hierin ist η_{t_c} = Viskosität des Sols nach der Zeit t

η_{0_c} = Anfangsviskosität

und h_c = eine Konstante.

Für die Konzentration c' des Elektrolyten gilt die analoge Gleichung mit c' geschrieben.

Logarithmiert erhält man:

$$\log \eta_{t_c} = \log \eta_{0_c} + h_c \cdot t$$

und dasselbe für c', c'' etc.

Aus der logarithmischen Auftragung der Viskositätsänderungen mit der Zeit für verschiedene Werte c, c', c'',... fanden wir die h_c; $h_{c'}$; $h_{c''}$;..., die interessanterweise Funktionen der Elektrolytkonzentrationen sind und der Gleichung

$h_c = h_0 \cdot e^{p \cdot c}$ oder $\log h_c = \log h_0 + p \cdot c = A + p \cdot c$

folgen

(Darin sind A und p Konstanten).

Experimentelles

Wir haben diesen Ausdruck auf Eisenphosphat-, Eisenarsenat-, Eisenborat-, Eisensilikat- und Chromarsenat-Sole angewandt.

Die Viskositätsmessungen erfolgten nach der Farrowschen Methode (6). Abweichend von dieser wurde das Sol nicht in das Viskosimeter hochgesogen, sondern von der Seite des luftdichten Mantels aus hochgedrückt. Letzterer war mit einem Manostaten (7) verbunden, wobei nur eine Wassersäule verwandt wurde, um den Druck konstant zu halten.

Die Temperatur wurde bei einer bestimmten Temperatur immer auf 0,1° exakt eingehalten.

In allen Fällen wurde, nachdem das Sol nach der Dialyse fertig hergestellt war, 10 ccm Sol nach Zusatz wechselnder Mengen irgendwelcher Standard-Elektrolyte auf 20 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Für jede Elektrolytmenge wurden in regelmäßigen Intervallen die Viskositäten ermittelt und dann $\log \eta_s/\eta_w$ (der Logarithmus der relativen Viskosität) gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Figur wurde h (der Tangens des Winkels mit der x-Achse) ermittelt und log h gegen c aufgetragen. Diese Punkte liegen auf einer Geraden.

Eisenphosphat-Sol

Konzentration = 49,86 g Eisenphosphat/Liter. Das Sol wurde nach der Holmesschen Methode (8) hergestellt, indem Kalium-dihydrogen-phosphat zu überschüssiger Eisen(III)chlorid-Lösung zugesetzt und das so gebildete Sol dialysiert wurde. Zu 10 ccm Sol wurden verschieden große Mengen n/50 KCl zugesetzt, auf 20 ccm aufgefüllt, und alle 5 Minuten wurde die Viskosität notiert.

Tabelle 1

Werte von $\log \eta_s/\eta_w$ bei 35° C

	cm³ zugesetzte n/50 KCl-Lösung			
Zeit min	2,0	2,5	2,85	3,0
5	0,1058	0,1326	0,1808	0,2114
10	0,1222	0,1766	0,2680	0,3407
15	0,1379	—	0,4141	—
20	0,1509	0,2671	0,4813	0,6835
25	0,1690	0,3136	0,6048	0,8540
30	0,1787	0,3696	0,7337	—
35	0,1919	0,4196	—	1,2009
40	0,2097	—	0,9705	—
45	0,2233	0,5490	—	—
50	0,2373	0,6104	1,1298	—
55	0,2537	0,6711	—	—
60	0,2783	0,7282	1,3198	—
h_c graphisch ermittelt	0,3246	1,081	2,343	3,280

Die Werte von A und p wurden aus zwei beobachteten Werten von log h_c ermittelt und dann für andere Werte verifiziert.

Tabelle 2

p = 1,0045 und A = —2,4976

Konzentration des n/50 KCl	h	log h beobachtet	log h berechnet
2,0 ccm	0,3246	—0,4886	—0,4886
2,25	1,081	0,0342	0,0136
2,85	2,343	0,3697	0,3672
3,0	3,280	0,5159	0,5159

Eisenborat-Sol

Die Konzentration = 18,35 g Eisenborat/Liter. Das Sol wurde nach der Methode von Prakash (9) hergestellt, indem Boraxlösung zu überschüssiger Eisen-III-chlorid-Lösung zugegeben wurde. Anschließend dialysiert. Zu 10 ccm des Sols wurden verschiedene Mengen n/200 KCl-Lösung zugesetzt und immer auf 20 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Ergebnisse siehe Tabelle 3 und 4.

Tabelle 3
($\log \eta_s/\eta_w$ bei 35°C)

Zeit min	cm³ zugesetztes n/200 KCl 2,8 cm³	3,0 cm³	3,3 cm³	3,4 cm³	3,5 cm³
5	0,0810	0,0932	0,1025	0,1149	0,1254
10	0,0896	0,1017	0,1302	0,1524	0,1744
15	0,0999	0,1238	0,1558	0,1869	0,2261
20	0,1058	0,1326	0,1821	0,2221	0,2796
25	0,1133	0,1495	0,2086	0,2665	0,3444
30	0,1237	0,1614	0,2336	0,3000	0,4368
35	0,1294	0,1729	0,2603	0,3503	0,5602
40	0,1402	0,1839	0,2865	0,4151	0,6917
45	—	0,1980	0,3129	0,4960	—
50	0,1434	0,2110	0,3446	0,5821	—
55	0,1491	0,2206	0,2862	0,6716	—
60	0,1517	0,2316	0,4361	0,7478	—
h_c graph. ermittelt	0,3077	0,5231	1,043	1,571	2,061

Tabelle 4
$p = 1{,}180$; $A = -3{,}815$

Konzentr. des n/200 KCl	h	log h beobachtet	log h berechnet
2,8 ccm	0,3077	—0,5119	—0,5119
3,0 ccm	0,5231	—0,2814	—0,2750
3,3 ccm	1,043	+0,0184	+0,0790
3,4 ccm	1,571	0,1963	0,1970
3,5 ccm	2,061	0,3140	0,3140

Eisen-Silikat

Die Konzentration = 48,65 g Eisensilikat/Liter. Das Sol wurde nach der gebräuchlichen Methode hergestellt, indem Kaliumsilikat zu überschüssiger Eisen-III-chlorid-Lösung zugegeben wurde und das so gebildete Sol dialysiert wurde. Zu 10 ccm Sol wurden wechselnde Mengen n/100 KCl-Lösung zugesetzt, aufgefüllt und gemessen: Ergebnisse: Tabelle 5 und 6.

Tabelle 5
($\log \eta_s/\eta_w$ bei 35°C)

Zeit min	cm³ zugesetztes n/100 KCl 1,0 cm³	1,1 cm³	1,2 cm³	1,3 cm³
5	0,3816	0,3963	0,4418	0,4661
10	0,3904	0,4063	0,4518	0,4790
15	0,3939	0,4078	0,4582	0,4887
20	0,3951	0,4127	0,4660	0,5007
25	0,3979	0,4148	0,4746	0,5098
30	0,4012	0,4204	0,4865	0,5237
35	0,4065	0,4250	0,4922	0,5298
40	0,4118	0,4295	0,5000	0,5370
45	0,4132	0,4316	0,5059	0,5433
50	0,4148	0,4326	0,5119	—
55	0,4163	0,4366	0,5161	0,5619
60	0,4204	0,4400	0,5215	0,5703
h_c graphisch ermittelt	0,2500	0,3538	0,6207	0,8999

Tabelle 6
$p = 1{,}8543$; $A = -2{,}4564$

Konzentr. des n/100 KCl	h	log h beobachtet	log h berechnet
1,0 ccm	0,2500	—0,6021	—0,6021
1,1 ccm	0,3528	—0,4512	—0,4115
1,2 ccm	0,6207	—0,2071	—0,2312
1,3 ccm	0,8999	—0,0458	—0,0458

Eisen-arsenat

Die Konzentration = 52,86 g Eisenarsenat/Liter. Das Sol wurde hergestellt, indem Kaliumarsenat zu überschüssiger Eisen-III-chlorid-Lösung zugefügt, und das entstandene Sol dialysiert wurde. Behandlung wie oben mit n/50 KCl. (Tabelle 7 und 8).

Tabelle 7
($\log \eta_s/\eta_w$ bei 35°C)

Zeit min	cm³ zugesetztes n/50 K_2SO_4 0,6cm³	0,7cm³	0,8cm³	0,9cm³
5	0,1796	0,1993	0,2079	0,2106
10	0,2248	0,2269	0,2322	0,2606
15	0,2601	0,2607	0,2826	0,3371
20	0,2833	0,2982	0,3406	0,4234
25	0,3098	0,3387	0,3925	0,5160
30	0,3428	0,3807	0,4364	0,6277
35	0,3702	0,4257	0,5500	0,7290
40	0,4014	0,4774	0,6240	0,8223
45	0,4343	0,5241	0,7027	0,9345
50	0,4667	0,5746	0,7926	1,0224
55	0,5012	0,6199	0,8697	—
60	0,5379	0,6701	—	—
h_c graphisch ermittelt	0,6610	0,9401	1,328	1,900

Tabelle 8
$p = 1{,}5283$; $A = -1{,}09678$

Konzentr. des n/50 K_2SO_4	h	log h beobachtet	log h berechnet
0,6 ccm	0,6610	—0,1798	—0,1798
0,7 ccm	0,9401	—0,0268	—0,02697
0,8 ccm	1,328	+0,1238	+0,1258
0,9 ccm	1,900	0,2787	0,2787

Chromarsenat-Sol

Die Konzentration des Sols = 39,64 g Chromarsenat/Liter. Das Sol wurde dargestellt, indem eine Lösung von Kaliumarsenat zu einer konzentrierten Lösung von Chromchlorid zugesetzt und das Sol dialysiert wurde. Zu 10 ccm Sol wurden verschieden große Mengen n/500 Kaliumsulfatlösung zugesetzt und auf 20 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Ergebnisse s. Tab. 9 und Abb. 1 und 2.

Tabelle 9

p = 2,033; A = −3,2700

Konzentr. des n/500 K_2SO_4	h	log h beobachtet	log h berechnet
1,4 ccm	0,3769	−0,4238	−0,4238
1,5 ccm	0,6036	−0,2139	−0,2205
1,6 ccm	1,000	0,0000	+0,0172
1,7 ccm	1,535	+0,1860	+0,1860

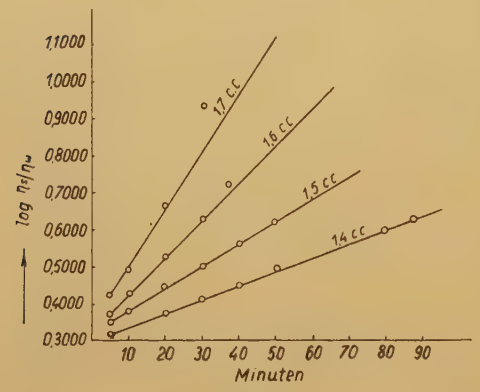


Abb. 1 Chromarsenat-Sol. Gelbildung nach Zusatz von n/500 K_2SO_4 $\log \eta_s/\eta_w$ gegen Zeit

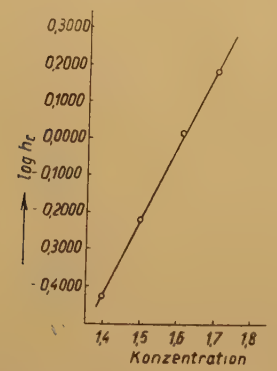


Abb. 2 Chromarsenat-Sol. $\log h_c = f(c)$

Diskussion

Wie in einer Reihe von Veröffentlichungen wiederholt festgestellt, folgen in den Anfangsstufen die Viskositätsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit dem Exponentialgesetz. Nach einiger Zeit werden die Änderungen äußerst schnell und man beobachtet Abweichungen. Wir behaupten, daß die Anfangsstufen mit exponentieller Änderung der Entwicklung der sogenannten oberflächlichen Hydration entsprechen. Diese ist notwendig, um in einer späteren Stufe die Gelstruktur aufzubauen. Nachdem nämlich die das Gel aufbauenden Einheiten eine ausreichende Oberflächenhydratation entwickelt haben, bauen sie eine Kapillarstruktur auf, in der der Rest des Dispersionsmittels strukturell aufgesogen wird. Diese Stufe entspricht der äußerst schnellen Viskositätszunahme. Wenn die Viskosität schließlich fast unendlich geworden ist, ist aus dem Sol ein Gel geworden.

Die Konzentration des im Anfang verwandten Elektrolyten spielt eine bedeutende Rolle bei der Ausbildung der ersten Oberflächenhydratation um die entladenen Partikel. Die Partikel mit merklicher Hydratationstendenz nehmen eine Schicht Wasser nach der anderen auf, in dem Maße, wie ihre Ladung allmählich neutralisiert wird. Diese Periode entspricht den in dieser Arbeit betrachteten Viskositätsänderungen. Es ist schwer zu sagen, ob die letzte Stufe, auf der das Dispersionsmedium aufgesogen wird, auch von der Konzentration des Elektrolyten abhängt. Gewiß spielt, wie der Autor an anderer Stelle diskutiert hat, die Elektrolytkonzentration eine bedeutende Rolle, sobald Synärese im Gel eingesetzt hat.

Der kombinierte Einfluß von Elektrolytkonzentration und Zeit bei der Untersuchung der Viskositätsänderungen eines gelbildenden Sols mag wie folgt erklärt werden:

Die Prakash-Gleichung (1) stellt eine Beziehung zwischen der Viskosität und der Zeit folgendermaßen her:

$$\eta_t = \eta_0 e^{h \cdot t} \qquad (1)$$

η_0 und h für ein bestimmtes Sol charakteristische Konstanten. Hier haben wir gefunden, daß log h gegen c aufgetragen eine Gerade ergibt:

$h = K \cdot e^{p \cdot c}$, worin K und p Konstanten sind.

Einsetzen von h in (1) ergibt:

$$\eta_t = \eta_0 \cdot e^{K \cdot e^{p \cdot c} \cdot t}$$

bzw.

$$\log \eta_t = \log \eta_0 + K \cdot e^{p \cdot c} \cdot t$$
$$\approx A + K(1 + p \cdot c) \cdot t \qquad (2)$$

wenn man bei der Reihenentwicklung höhere Glieder vernachlässigt.

(2) stellt die einfachste Gleichung, die den Wert von log η_s nach einer Zeit t angibt, für die Elektrolyt-Konzentration c dar.

Zusammenfassung

Es wurden die Viskositätsänderungen beim Zusatz verschiedener Elektrolytkonzentrationen zu den Solen von Eisensilikat, Eisenphosphat, Eisenarsenat, Eisenborat und Chromarsenat bei der Gelbildung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Prakashsche Exponentialgleichung, die die Viskosität und die Zeit miteinander verbindet, läßt

sich erweitern und so der Einfluß der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten mittels der Gleichung $\log \eta_t = A + B(1 + p \cdot c) \cdot t$ erfassen. (η_t die Viskosität nach Zeit t, c die Konzentration des koagulierenden Elektrolyten, A, B und p sind Konstanten).

Für die Gewährung von Forschungszuschüssen an einen der Autoren sind wir der Regierung von Uttar Pradesh zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

1) Prakash, S., Kolloid-Z. **60**, 184 (1932).
2) Prakash, S. und Dhar, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 391 (1929).
3) Prakash, S., Kolloid-Z. **64**, 294 (1933).
4) Prakash, S. und Dube, Z. anorg. Chem. **208**, 163 (1932); **217**, 284 (1934); Proc. Indian Acad. Sci. **11**, 318 (1940); **11**, 331 (1940); **14**, 577 (1941).
5) Prakash, S., Kolloidchem. Beih. **4**, 24 (1912); Proc. Camb. Phil. Soc. **16**, 430 (1912).
6) Farrow, J. Chem. Soc. **101**, 347 (1912).
7) Bingham, Fluidity and Plasticity, 304 (1922).
8) Homes und Arnold, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1014 (1918).
9) Prakash, S., J. Ind. Chem. Soc. **6**, 587 (1929).

Zur viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung*)

Von G. Schmidt (Düren-Birkesdorf)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Januar 1951)

1. Einleitung

Mit den Arbeiten von Henglein und Schneider[1]) ist die Konstitution der Pektinstoffe als hochmolekulare, teils mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure bekannt geworden, und die Erkenntnis, daß die Kettenlänge dieser Fadenmoleküle für den Gelierwert von ausschlaggebender Bedeutung ist, macht deren Bestimmung für die Beurteilung eines Pektins erforderlich.

Schneider und Mitarbeiter haben zur Bestimmung der Kettenlänge die spezifische Viskosität von nitrierten Pektinen in Azeton gemessen. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß sie kompliziert ist, so daß sie für betriebliche Messungen kaum in Frage kommt.

Gegen die direkte viskosimetrische Messung in wäßriger Lösung scheinen zunächst einige Gründe zu sprechen. Die teils veresterten Polygalakturonsäuren sind heteropolar und zeigen wie alle derartigen hochpolymeren Kolloide in wäßriger Lösung stark variable Viskositätserscheinungen.

So treten bei wäßrigen Pektinlösungen Änderungen der Viskosität mit dem p_H-Wert auf, die vom Methoxyl- und vom Aschegehalt abhängig sind. Es muß also versucht werden, diese p_H-Abhängigkeit der Viskosität auszuschalten. Ferner ließe sich einwenden, daß man beim Auflösen eines Trockenpektins, das im allgemeinen nur zu 70—80% aus Galakturonsäure besteht, ein uneinheitliches Gemisch aus verschiedenen Komponenten vor sich hat, dessen Viskosität nicht nur vom Pektingehalt abzuhängen braucht, während beim Schneiderschen Verfahren die Nichtpektinstoffe nach dem Nitrieren mit ausgewaschen werden. Allein die Pektinanteile bestimmen auch in der wäßrigen Lösung wesentlich die spezifische Viskosität der Lösung, und man erhält Polymerisationsgrade gleicher Größe, ob man von wassergelösten Pektinen ausgeht und auf den Gehalt an Galakturonsäure bezieht, oder ob man gereinigte Nitratpektine mißt.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die viskosimetrische Kettenlängenbestimmung der Pektinstoffe in wäßriger Lösung grundsätzlich möglich ist, und es wird ein Weg angegeben, wie man den Einfluß des Aschegehaltes und des p_H-Wertes beim Messen der spez. Viskosität ausschalten und zu reproduzierbaren Werten für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad von Pektinen kommen kann.

2. Die Abhängigkeit der Viskosität wäßriger Pektinlösungen vom p_H-Wert und vom Aschegehalt des Pektins

Ändert man den p_H-Wert einer wäßrigen Pektinlösung unter Wahrung konstanter Konzentrationsbedingungen, so ändert sich deren Viskosität. Sie steigt im allgemeinen

*) Nach einem Vortrag, gehalten auf der GDCh-Tagung in Frankfurt am 11. Juli 1950.

[1]) Henglein und Schneider, Ber. **69**, 309 u. ff. (1936); Schneider und Fritschi, Ber. **69**, 2537 (1936); Schneider und Bock, Angew. Chem. **51**, 94 (1938).

an bis etwa p_H 4, bleibt nahezu konstant, fällt bei p_H 6 etwa wieder ab, um bei p_H 8 dann steil anzusteigen. Höhe und Lage der Extremwerte verschieben sich mit der Änderung des Veresterungsgrades, der Aschezusammensetzung und der Aschemenge. Bei steigendem Aschegehalt und bei sinkendem Veresterungsgrad wird die p_H-Abhängigkeit der Viskosität eine stärkere.

Die Minimumbeträge der Viskosität bei p_H ca. 1 und ca. 7 sind i. a. nicht sehr verschieden. Sie sind es besonders dann nicht, wenn die Lösung einen Überschuß an einwertigen Kationen enthält, der den dickenden Einfluß der mehrwertigen Kationen ausschaltet. (Bei $p_H = 1$ sind es die H-Ionen, bei $p_H = 7$ die Na-Ionen der Pufferlösung). Bei Anwesenheit von viel Na-Ionen glätten sich die Kurven und die Viskosität wird in ca. n/20 Na-Zitrat-Pufferlösung z. B. praktisch vom p_H-Wert unabhängig (vgl. Abb. 1).

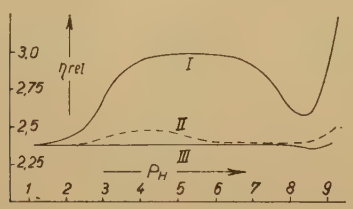


Abb. 1 Die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom p_H-Wert einer 0,5 proz. Rübenpektinlösung (Veresterungsgrad des Pektins: 50 Proz., Aschegehalt: 6,8 Proz.). Kurve I: Pektin gelöst in destilliertem Wasser; Kurve II: Pektin gelöst in 5 proz. NaCl-Lösung; Kurve III: Pektin gelöst in n/20 Na-Zitrat-Lösung. Die Änderung des p_H-Wertes wurde jeweils durch Zugabe von NaOH bzw. HCl vor dem Auffüllen auf gleiche Volumina erreicht

Man hat versucht, den Einfluß der mehrwertigen (z. B. Ca-) Ionen auf die Viskosität durch Metallbrückenbildung zu erklären, ähnlich wie man die Ionen-Gelee-Bildung erklärt. Es gibt andererseits Gründe, die gegen eine solche Annahme sprechen[2]). In diesem Zusammenhang interessiert nur die eine Feststellung: der an sich vorhandene Einfluß mehrwertiger Kationen auf die Viskosität wäßriger Pektinlösungen läßt sich ausschalten, wenn man in Pufferlösungen mit einem genügend großen Überschuß an einwertigen Kationen mißt. Bei höhermethylierten Pektinen, d. h. bei normalen zuckergelierenden, können diese Kationen H-Ionen sein. (Nur solche Pektine sind bei tiefem p_H-Wert löslich. Je tiefer der Veresterungsgrad ist, umso eher fallen die Pektine bei tiefem p_H aus).

1 proz. Lösungen von selbst niedrig veresterten Pektinen in ca. n/20 Na-Zitrat-Pufferlösung vom p_H 6,5[3]) zeigen nach Zusatz von Ca-Ionen keine Zunahme der Viskosität, solange der Zusatz kleiner als 25% $CaCl_2$, entsprechend 13% CaO bezogen auf die Pektinmenge ist. D. h. ein Pektin, das in n/20 Na-Zitrat-Pufferlösung gelöst ist, kann bis zu 13% CaO in der Asche haben, ohne daß die Viskosität durch diese Ionen beeinflußt wird. Dagegen steigt die Viskosität des gleichen, niedrigveresterten Pektins bei geringem $CaCl_2$-Zusatz rasch an, wenn es in dest. Wasser gelöst ist und schließlich fällt Ca-Pektinat aus.

Da alkoholgefällte Pektine i. a. weniger als 10% Asche enthalten (— Pektine mit einem höheren Aschegehalt lassen sich gegebenenfalls in angesäuertem Alkohol umfällen —), so läßt sich der Einfluß der mehrwertigen Asche-Ionen auf die Viskosität völlig dadurch ausschalten, daß man die Viskositätsmessung in ca. n/20 Na-Zitrat-Pufferlösung durchführt. In einer solchen 1 proz. Pektin-Puffer-Lösung ist bei einem angenommenen CaO-Gehalt von 10% im Pektin das Molverhältnis von Na^+ zu Ca^{++} gleich 9 zu 1. Es liegt also offenbar eine reine Ionenverdrängung vor.

Höhermethylierte Pektine mit einem Veresterungsgrad > 35%, die sich in n/10 HCl lösen, — (hierunter fallen die normalen zuckergelierenden Pektine) — zeigen in n/10 HCl bei Zusatz von Ca-Ionen ebenfalls keine Zunahme der Viskosität. Man kann danach die Viskosität der normalen Pektine am einfachsten in n/10 HCl messen, wenngleich sie sich ebenso eindeutig in der für niedrigmethylierte Pektine geeigneten Na-Zitrat-Pufferlösung bestimmen läßt.

Die Viskositätszahlen von Pektinlösungen in n/20 Na-Zitrat und in n/10 HCl (letzteres bei einem Veresterungsgrad > 35%) sind bei konstantem p_H reproduzierbar. 1 proz. Pektinlösungen zeigen in der Na-Zitrat-Pufferlösung[3]) einen p_H-Wert um 6,5, in n/10 HCl einen p_H-Wert um 1,2.

Nach diesen Ergebnissen und Erkenntnissen läßt sich eine viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung wie folgt aufbauen: Man mißt bei konstantem p_H, und zwar die normal veresterten Pektine in n/10 HCl bei $p_H = 1{,}2$, die niedriger veresterten in Na-Zitrat-Pufferlösung bei $p_H = 6{,}5$. Der Einfluß der mehrwertigen Asche-Kationen auf die Viskosität wird durch einen Überschuß an einwertigen Kationen ausgeschaltet. Man erhält auf diese Weise reproduzierbare Viskositätszahlen, die in bestimmter Beziehung zum Polymerisationsgrad stehen und darauf umgerechnet werden können.

3. Zur Technik der Viskositätsmessung

Es wird empfohlen, jeweils 1 g vom gefällten Trokkenpektin im 100-er Meßkölbchen nach Anfeuchten mit wenig Methanol in Pufferlösung von p_H 6,5[3]) oder auch in n/10 HCl, beides bei Temperaturen

[2]) Deuel, H., G. Huber und L. Anyas-Weisz, Helv. Chim. Acta **33**, 563 (1950).

[3]) 11,1 g Zitronensäure-Monohydrat + 6,15 g NaOH auf 1 Liter H_2O.

nicht über 60° C zu lösen. Teile der aufgefüllten Lösung wurden dann noch im Verhältnis 1:2 und 1:5 mit der benutzten Pufferlösung verdünnt, so daß je Pektinprobe 3 Lösungen verschiedener Konzentration zur Verfügung stehen. Für die Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit der spez. Viskosität wurden Pektinlösungen im Konzentrationsbereich 0,025 bis 10 gr/ltr hergestellt. Alle hier beschriebenen Messungen wurden im Ostwaldviskosimeter durchgeführt, das von Thermostatenwasser von 30° C ± 0,1 umspült wurde. Die Eichung der Kapillaren geschah wie in Kolloid-Z. **114,** 106 (1949) beschrieben. Ostwaldviskosimeter sind ihrer einfachen Handhabe und großen Genauigkeit wegen für derartige Messungen besonders zu empfehlen.

Aus der Durchlaufszeit der Lösung durch das Viskosimeter findet man in der üblichen Weise die relative Viskosität und daraus die hier interessierende spezifische Viskosität $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$.

4. Die Konzentrationsabhängigkeit der spez. Viskosität

Die Abhängigkeit der spez. Viskosität von der Konzentration der Lösung genügt der von Schulz und Blaschke aufgestellten Gleichung[4]). Danach läßt sich die Viskositätszahl rechnerisch aus

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + k_\eta \cdot \eta_{sp}}.$$

ermitteln. Für praktische Reihenmessungen empfiehlt es sich, die Funktion $\eta_{sp}/1 + k_\eta \cdot \eta_{sp}$ für das in Frage kommende η_{sp}-Intervall im Voraus zu berechnen und über der Durchlaufzeit durch das Viskosimeter aufzutragen. Man trägt also (— bei Vernachlässigung unterschiedlicher spez. Gewichte der Lösungen —) die Funktion

$$f(t) = \frac{t - t_0}{(1 - K_\eta) \cdot t_0 - k_\eta \cdot t}$$

über t auf. Aus diesem Nomogramm entnimmt man dann die zur gemessenen Durchlaufzeit gehörende Zahl, die durch die angewandte Konzentration dividiert ohne weiteres Z_η ergibt.

5. Die Abhängigkeit der k_η-Werte vom Veresterungsgrad

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist k_η vom Veresterungsgrad n des Pektins abhängig. In erster Näherung ist $k_\eta = 0{,}125 \cdot n + 0{,}175$.

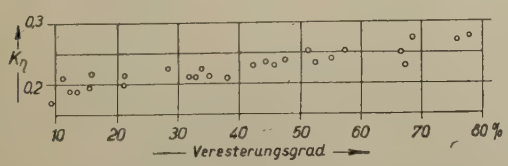


Abb. 2 Die Abhängigkeit des k_η-Wertes vom Veresterungsgrad bei Pektinen verschiedenen Polymerisationsgrades

Man begeht aber nur einen geringen Fehler, wenn man den häufigsten mittleren Wert $k_\eta = 0{,}215$ benutzt.

Das k_η der Schulz-Blaschkeschen Gleichung entspricht den Wechselwirkungskoeffizienten der Potenzreihe von Hess und Philippoff[5]).

Es ist

$$\eta_{sp} = Z_\eta \cdot c \cdot (1 + k_\eta \cdot Z_\eta \cdot c + k_\eta^2 \cdot Z_\eta^2 \cdot c^2 + \ldots).$$

Je größer k_η ist, umso größer ist auch die spez. Viskosität, und die erwähnte Abhängigkeit des k_η-Wertes vom Veresterungsgrad müßte sich auch in einer Abhängigkeit der spez. Viskosität vom Veresterungsgrad zeigen. Deuel und Mitarbeiter[6]) haben diese Abhängigkeit sowohl an Pektinstoffen, wie auch an Alginsäuren gemessen und deuten sie durch die Annahme, daß die höher veresterten Moleküle in der Lösung gestreckter vorliegen als die niedrig veresterten. Quellungsversuche erhärten diese Annahme. Auch die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit, der Gelierfähigkeit und der Strömungsdoppelbrechung vom Veresterungsgrad wird mit der Streckung der Moleküle erklärt. Betrachtungen über die Grenzkonzentrationen, bei denen einerseits die Pektinlösungen gelieren, bei denen andererseits in der Schulz-Blaschkeschen Gleichung $\eta_{sp} = \infty$ wird, machen es wahrscheinlich, daß k_η mit dem Streckungsfaktor der Moleküle proportional läuft.

6. Die Ermittelung des Polymerisationsgrades

Um aus den Messungen der Z_η-Werte auf die Moleküllänge schließen zu können, ist die k_m-Konstante der Staudingerschen Gleichung $Z_\eta = k_m \cdot P$ zu bestimmen. Auf eine sicher vorliegende kompliziertere Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der spezifischen Viskosität, wie sie besonders bei hohen Polymerisationsgraden an Zellulose gemessen wurde[7]) oder bei Verzweigungen, braucht in diesem Zusammenhang nicht eingegangen zu werden. Denn es werden hier ja nur die durchschnittlichen Kettenlängen gemessen, für die in erster Näherung die lineare Proportionalität zu Z_η, wie bei den meisten Zellulosederivaten, hinreichend genau erfüllt ist.

[4]) Schulz, G. V. und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158,** 130 (1941).

[5]) Philippoff, W. Viskosität der Kolloide, 159 ff (Dresden und Leipzig 1942).

[6]) Deuel, H. und G. Huber, Helv. Chim. Acta **33,** 10 (1950); H. Deuel und W. Eggenberger, Kolloid-Z. **117,** 97 (1950).

[7]) Münster, A., Vortrag a. d. GDCh-Tagung in Frankfurt, Juli 1950.

Es wurden 2 Wege beschritten. Einmal wurden an einigen Pektinen osmotische Messungen in n/10 HCl durchgeführt, die es gestatten, Aussagen über die Zahl der gelösten Teilchen und damit bei bekannter Konzentration Aussagen über die Kettenlänge zu machen. Außerdem wurden die Polymerisationsgrade der gleichen Pektine nach Nitrierung und anschließender viskosimetrischer Messung in Azeton, also nach der Methode von Schneider und Bock[1]) bei Verwendung der k_m-Konstanten $6 \cdot 10^{-4}$, bestimmt. Ein Vergleich der auf diese 2 Arten gefundenen Polymerisationsgrade mit den in n/10 HCl gemessenen Z_η-Werten ergibt dann ohne weiteres die gesuchte k_m-Konstante nach der Staudingerschen Gleichung.

In Tab. 1 sind die Polymerisationsgrade von 5 gefällten Pektinen zusammengestellt, wie sie sich aus osmotischen Messungen in n/10 HCl und aus viskosimetrischen Messungen nach der Nitrierung ergeben. Darunter stehen die in n/10 HCl gemessenen Z_η-Werte und schließlich die Quotienten $K_m = Z_\eta / P$.

Die osmotischen Messungen wurden in selbst hergestellten Kollodiumsäckchen von ca. 100 cm³ Inhalt durchgeführt. Diese Säckchen wurden über Gummistopfen gezogen, in die ein graduiertes Kapillarrohr eingelassen war. Die Konzentration der Pektinlösungen wurde zwischen 0,25 und 1 g Galakturonsäure je Liter gehalten. Eine nicht lineare Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes wurde in diesem Konzentrationsintervall nicht gemessen und bei der Berechnung der Werte vernachlässigt, d. h. der Polymerisationsgrad wurde nach der van't Hoffschen Gleichung errechnet zu

$$P = \frac{M}{M_0} = \frac{R \cdot T}{M_0} \cdot \frac{1}{p/c} \cdot 1{,}033 \cdot 10^4$$

mit $M_0 = 176 + 14 \cdot n$ (n = Veresterungsgrad).

Tabelle 1

Zur Berechnung der k_m-Konstanten

a) aus osmotischen Messungen in n/10 HCl

	Pektin Nr.				
	1	2	3	4	5
p/c in $\frac{\text{mm W.S.}}{\text{g Gal. Säure/l}}$	4,5	4,3	4,0	3,0	2,7
durchschnittl. Polym. Grad P	310	325	350	460	520
Visk.Zahl Z_η in n/10 HCl (bez. auf Gal. Säure)	0,300	0,338	0,370	0,420	0,550
k_m	9,7	10,4	10,6	9,1	10,6
im Durchschnitt	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$				

b) aus viskosimetrischen Messungen an den gleichen, jedoch nitrierten Pektinen nach Auflösung in Azeton

durchschnittl. Polym. Grad P	329	350	395	470	529
Visk.Zahl Z_η in n/10 HCl (bez. auf Gal. Säure)	0,300	0,338	0,370	0,420	0,550
k_m	9,1	9,7	9,4	9,0	10,4
im Durchschnitt	$9{,}5 \cdot 10^{-4}$				

Berücksichtigt man, daß bei der Nitrierung eine gewisse Fraktionierung eintritt, so ist der etwas höhere Polymerisationsgrad dabei zu verstehen. Man wird also die k_m-Konstante näher der aus den osmotischen Messungen gewonnenen suchen müssen und für die Praxis mit dem Wert

$$k_m = 1 \cdot 10^{-3}$$

rechnen können. Dieser Wert ist gleich demjenigen, den Staudinger und Schulz[8]) für Methylzellulose in Wasser und auch für andere Zellulosederivate fanden.

Aus der gemessenen Viskositätszahl

$$Z_\eta = \lim_{c \to \sigma} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

(mit c = Konzentration des eingewogenen Trockenpektins in g/l) findet man nun den Polymerisationsgrad, indem man

1. durch den Gehalt an Galakturonsäure[9]) teilt und
2. mit $1/k_m = 10^3$ multipliziert.

Zusammenfassung

Es wird die Möglichkeit diskutiert, den Polymerisationsgrad von Pektinstoffen in wäßriger Lösung viskosimetrisch zu messen. Sie ist gegeben, wenn die Messungen in Pufferlösung bei konstantem p_H und im Überschuß von einwertigen Kationen durchgeführt werden. Es folgen Einzelheiten über die Versuchstechnik und die Berechnung der Werte.

Man erhält nach dieser Methode reproduzierbare Polymerisationsgrade, die bei Rübenpektinen zwischen 300 und 500, bei Apfelpektinen zwischen 400 und 800 und bei Sonnenblumenpektinen aber 600 liegen. Diese Bestimmung der Kettenlänge ermöglicht auf verhältnismäßig einfache Weise eine eindeutige Klassifizierung der Pektine hinsichtlich ihrer Güteeigenschaften.

[8]) Staudinger, H. und G. V. Schulz, Ber. **68**, 2320 (1935).

[9]) Bestimmungsmethode nach Lefèvre-Tollens, vgl. A. Juckenack, Handbuch d. Lebensmittelchemie **II/2**, 955 ff. (Berlin 1935).

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf

Über elektronenmikroskopische Abbildung lebender Zähne mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens

Von S. Mennenöh und M. Fahnenbrock

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1951)

Beim Polymerisationsabdruckverfahren (1) wird monomerer Methakrylsäuremethylester*) auf die zu untersuchende Oberfläche gegossen. Nach erfolgter Polymerisation bildet das Plexiglas die Matrize, deren Verarbeitung in üblicher Weise (2) durch Herstellung eines Aufdampfabdruckes geschieht.

Dieses Verfahren ist bestechend, denn es läßt sich auf die verschiedenartigsten Substanzen anwenden. Gegenüber dem Polystyrol-Silikat-Verfahren (2) hat es den Vorteil, keine hohen Drucke und Temperaturen zu verlangen und dadurch relativ empfindliche Substanzen der Oberflächenabbildung zugänglich zu machen. Die Tatsache, daß kein Lösungsmittel mit dem eigentlichen Objekt in Berührung kommt, vermindert gegenüber dem Lackabdruckverfahren (3), (4) die Gefahr einer Quellung oder gar eines chemischen Angriffs auf die abzubildende Substanz. Überdies bereitet das Ablösen der Plexiglasfolie von der ursprünglichen Oberfläche im allgemeinen keine Schwierigkeiten. In besonders hartnäckigen Fällen, z. B. bei extrem stark geätzten Schliffen, porösem Gummi usw., führt kurze Erwärmung in etwa 50° C warmem Wasser zum Erfolg.

Der Arbeitsvorgang ist folgender: Je 5 ccm entstabilisierten Esters werden mit 3 mg Benzoylperoxyd als Polymerisationskatalysator versetzt und 30 min auf 90° C erwärmt. Nach Erkalten ist der Ester gebrauchsfertig. Im Reagenzglas hält er sich viele Stunden ohne Beeinträchtigung seiner Verwendbarkeit. Durch Pinseln oder Gießen wird die Flüssigkeit auf die zu untersuchende Oberfläche aufgetragen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt stark von der Dicke des verwendeten Esterfilms ab, während die Katalysatorenkonzentration, die Temperatur und die Erhitzungsdauer innerhalb gewisser Grenzen variierbar sind, ohne die Wiedergabetreue merklich zu beeinflussen.

Die grundsätzliche Möglichkeit der Wiedergabe von Zahnoberflächen in situ mit dem Lackabdruckverfahren ist bereits von Scott und Wyckoff (5) aufgezeigt worden. Doch erscheint die Anwendung der Polymerisationsabdruckmethode aus den vorher geschilderten Gründen einfacher und eher Erfolg versprechend. Zur Herstellung von Abdrücken wird der Zahn mit Hilfe von Zellstofftampons, Alkohol, Azeton und Heißluft gesäubert und getrocknet und die gewünschte Stelle mit dem vorbehandelten Ester eingepinselt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde ist die Polymerisation bereits so weit vorgeschritten, daß man den Mund schließen kann. Nach weiteren 10 Minuten läßt sich der Film leicht vom Zahn abheben. Zur Reinigung von eingedrungenem Speichel wird die Matrize zweckmäßig mit dest. Wasser gewaschen und anschließend mit Siliziummonoxyd bedampft. Durch Einritzen bestimmt man die gewünschte Größe der späteren Objektfilme. Als zweckmäßiges Lösungsmittel für Plexiglas dient Trichloräthylen oder auch Toluol. Nach mehrmaligem Waschen in Azeton werden die SiO_2-Häutchen in Wasser getaucht. Sie schwimmen dann auf der Oberfläche und sind vollständig eben ausgebreitet. Der Zusatz eines die Oberflächenspannung erniedrigenden Agens zum Wasser, z. B. schon Azeton, bewirkt, daß sich die Häutchen mühelos auf Objektträgerblenden auffangen lassen.

Abb. 1 bis 3 sind Beispiele für die Abbildungen gesunder Zähne in situ. Vergleichsaufnahmen, bei denen die Aufdampfrichtung durch aufgerauchtes Magnesiumoxyd festgelegt werden konnte, bewiesen, daß es sich in Abb. 2 und 3 um Löcher in den Zähnen handeln muß. Die kristallartigen Gebilde in Abb. 2 sind der Form nach den von Scott und Wyckoff (6) beschriebenen Kalziumfluoridablagerungen sehr ähnlich.

In einer demnächst erscheinenden ausführlichen Arbeit wird über weitere Anwendungsmöglichkeiten des Polymerisationsabdruckverfahrens, z. B. auf Sinterkohle, Flözkohle gespalten oder poliert, porösen Gummi, Bienenwachs, Stähle (z. B. feinstreifiger Perlit wie in Abb. 4) berichtet werden; das Auflösungsvermögen dieser Methode ist in etwa der des Polystyrol-Silikat-Verfahrens äquivalent, der des Lackabdruckverfahrens dagegen überlegen.

*) Zu beziehen von der Fa. Röhm & Haas GmbH., Darmstadt.

Herrn Prof. Dr. v. Borries danken wir für sein großes Interesse.

Abb. 1 5237/50 Zahnhals des rechten Schneidezahns (labial)
elektronenoptisch 1 : 2500 Abb. 1 : 5000

Abb. 2 5331/50 Linker Schneidezahn, labial
elektronenoptisch 1 : 15000 Abb. 1 : 30 000

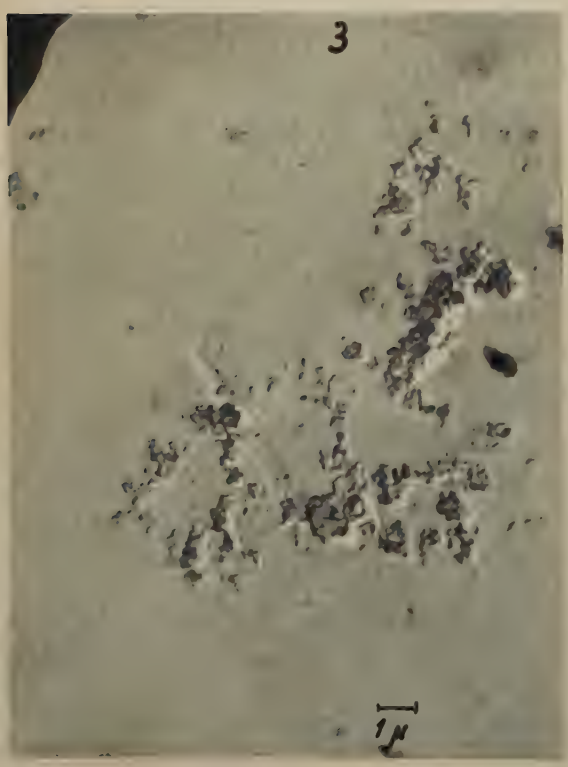


Abb. 3 5862/50 Oberer zweiter Praemolares (buccal)
elektronenoptisch 1 : 2500 Abb. 1 : 5000

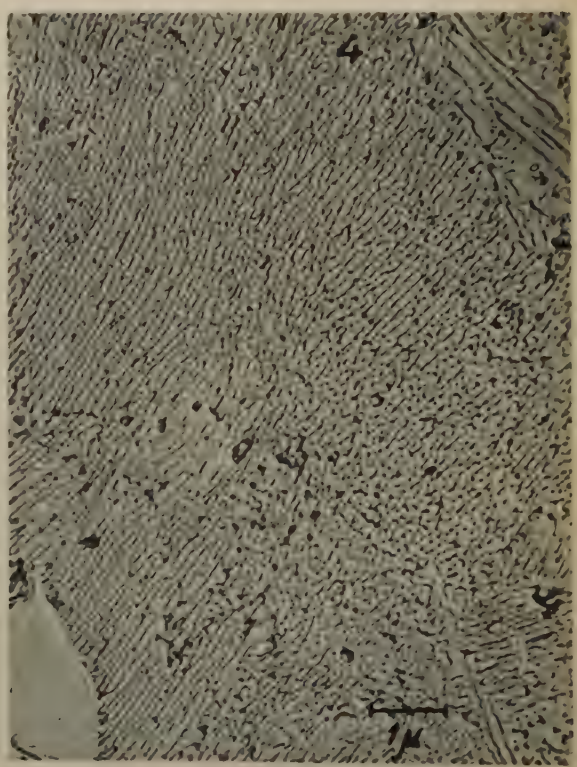


Abb. 4 60/51 Stahl 0,55% C (feinstreifiger Perlit)
elektronenoptisch 1 : 2500 Abb. 1 : 10000

Literaturverzeichnis

1) Brown, A. F. u. W. M. Jones, Nature **159**, 635 (1947).
2) Heidenreich, R. D. u. V. G. Peck, J. Appl. Phys. **14**, **24**, 23 (1943).
3) Mahl, H., Naturwiss. **33**, 207 (1942).
4) Schaefer, V. J. u. D. Harker, J. Appl. Phys. **13**, 427 (1942).
5) Scott, D. B. u. R. W. G. Wyckoff, Publ. Health Rep. **61**, 1397 (1946).
6) Scott, D. B., R. G. Picard u. R. W. G. Wyckoff, Publ. Health Rep. **65**, 43 (1950).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter-Pázmány-Universität Budapest

Beiträge zu den elektro-osmotischen Erscheinungen im Wechselfeld

Von Z. László

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1950)

Der Einfluß des elektrischen Wechselfeldes auf die osmotischen Erscheinungen wurde bereits in früheren Abhandlungen besprochen (1). In diesen wurde festgestellt, daß die osmotischen Erscheinungen im Wechselfeld von einigen tausend Volt und 50 Hz grundsätzlich anders verlaufen als gewöhnlich, ohne elektrisches Feld.

Im folgenden wird der Einfluß von Ionen auf die elektroosmotischen Erscheinungen und die Frequenzabhängigkeit untersucht.

Experimenteller Teil

Diesmal dienten zu den Versuchen zwei verschiedene U-förmige Gefäße. In dem einen war das Diaphragma, in die unterste Stelle der U-Form eingeschmolzen, eine Jenaer Sinterglasfilterplatte „G 3" (Gefäß I), in dem anderen eine durchlochte Glasplatte (Gefäß II). Das Loch in der Glasplatte hatte einen Durchmesser von 0,4 mm. In beide Hälften der Gefäße ragten Platinblechelektroden. Die Elektroden waren voneinander 15 mm, von den Diaphragmen gleichweit, zueinander und zu den Diaphragmen parallel untergebracht. Die Gefäße wurden während der Versuche außen mit Wasser gekühlt.

A_1, A_2) Wenn in beide Hälften des Gefäßes I, bzw. II verschieden polare Flüssigkeiten gefüllt wurden und zwar so, daß anfänglich die Flüssigkeitsoberflächen gleichhoch standen, dann konnte man ohne elektrisches Feld zuerst die Einstellung des hydrostatischen Gleichgewichtes und erst nachher, von der Vermischung der Flüssigkeiten abhängend, ein langsames Verschwinden der Niveaudifferenz beobachten. Wenn dagegen nach dem Einschütten der Flüssigkeiten an die Elektroden eine Wechselspannung von einigen tausend Volt und 50 Hz gelegt wurde, so fing sich die eine Oberfläche an zu heben, die andere sich zu senken, bis nach einiger Zeit, mit fortschreitender Vermischung der Flüssigkeiten, ein allmählicher Ausgleich der Niveaudifferenz erfolgte. Die Messungen wurden mit folgenden Flüssigkeitspaaren durchgeführt:

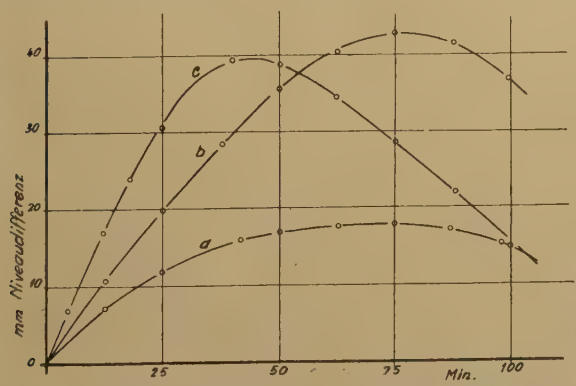


Abb. 1 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, im Gefäß mit Glasfilterdiafragma, bei einer Wechselspannung von 2000 Volt und 50 Hz
a. Bei dem Flüssigkeitpaar Äthylalkohol-Nitrobenzol
b. Bei dem Flüssigkeitpaar Äthylalkohol-Methylalkohol
c. Bei dem Flüssigkeitpaar Methylalkohol-Azeton
Die vorangeschriebene Flüssigkeit ist die Emporsteigende

Tabelle 1

Flüssigkeit 1		Flüssigkeit 2	Versuch A_1 Gefäß I	Versuch A_2 Gefäß II
Äthylalkohol	—	Methylalkohol	1 — 2	1 — 2
Propylalkohol	—	Methylalkohol	1 — 2	1 — 2
Propylalkohol	—	Äthylalkohol	1 — 2	2 — 1
Amylalkohol	—	Methylalkohol	1 — 2	1 — 2
Amylalkohol	—	Äthylalkohol	1 — 2	1 — 2
Amylalkohol	—	Propylalkohol	1 — 2	1 — 2
Methylalkohol	—	Azeton	1 — 2	2 — 1
Äthylalkohol	—	Azeton	1 — 2	2 — 1
Propylalkohol	—	Azeton	1 — 2	2 — 1
Amylalkohol	—	Azeton	1 — 2	2 — 1
Methylalkohol	—	Nitrobenzol	1 — 2	2 — 1
Äthylalkohol	—	Nitrobenzol	1 — 2	2 — 1
Propylalkohol	—	Nitrobenzol	1 — 2	2 — 1
Amylalkohol	—	Nitrobenzol	1 — 2	2 — 1
Azeton	—	Nitrobenzol	1 — 2	2 — 1
Wasser	—	Methylalkohol	1 — 2	1 — 2
Wasser	—	Äthylalkohol	1 — 2	2 — 1
Propylalkohol	—	Wasser	1 — 2	1 — 2
Wasser	—	Azeton	1 — 2	2 — 1

Bei diesen Versuchen stieg immer die Oberfläche der vorangesetzten Flüssigkeit empor (Abbild. 1, 2).

B_1) Wenn die Messungen im Gefäß I, mit den Flüssigkeitpaaren wie vorher unter A_1, aber mit Gleichspannung durchgeführt wurden, so stieg bis zu einer konstanten Niveaudifferenz immer diejenige Flüssigkeit empor, welche an der Seite der negativen Elektrode war.

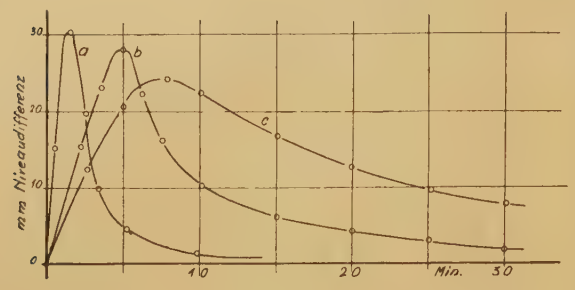


Abb. 2 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, im Gefäß mit der durchlochten Glasscheibe als Diafragma, bei einer Wechselspannung von 4000 Volt und 50 Hz
a. Bei dem Flüssigkeitpaar Nitrobenzol-Äthylalkohol
b. Bei dem Flüssigkeitpaar Äthylalkohol-Methylalkohol
c. Bei dem Flüssigkeitpaar Azeton-Methylalkohol
Die vorangeschriebene Flüssigkeit ist die Emporsteigende

B_2) Wenn die Messungen im Gefäß II wie vorher unter A_2, jedoch mit Gleichspannung durchgeführt wurden, so bemerkte man, falls die negative Elektrode in derjenigen Flüssigkeit war, deren Niveau im Wechselfeld emporstieg, daß bis zu einer konstanten Niveaudifferenz auch jetzt sich die Oberfläche derjenigen Flüssigkeit hob, in welcher die negative Elektrode war. Anders verliefen dagegen die Erscheinungen, wenn sich die negative Elektrode in derjenigen Flüssigkeit befand, deren Niveau sich im Wechselfeld senkte. In diesem Fall hob sich zuerst nach dem Einschalten des Gleichstromes diejenige Flüssigkeit, welche die positive Elektrode umgab, nämlich diejenige, die sich auch im Wechselfeld hob. Das Emporsteigen in der besagten Richtung kam jedoch bald zum Stillstand, und es war schließlich bei konstanter Niveaudifferenz infolge umgekehrter Bewegung die Oberfläche derjenigen Flüssigkeit höher, in welche die negative Elektrode eingetaucht wurde (Abb. 3).

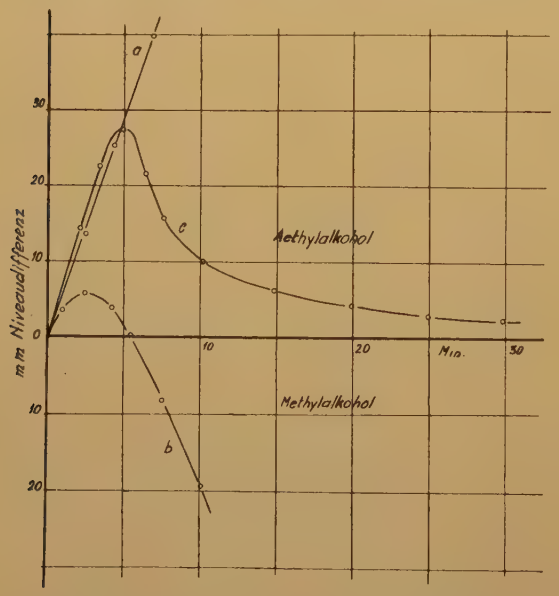


Abb. 3 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der Äthylalkohol-Methylalkohol-Osmose, im Gefäß mit der durchlochten Glasscheibe als Diafragma, bei einer Gleichspannung von 4000 Volt.
a. Die negative Elektrode ist im Äthylalkohol
b. Die negative Elektrode ist im Methylalkohol
c. Messung mit denselben Flüssigkeiten mit 4000 Volt, 50 Hz Wechselspannung

C_1) Wenn im Gefäß I mit Azeton, Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol Flüssigkeitspaare gebildet wurden und Kaliumjodid (maximal 0,01%) in derjenigen Flüssigkeit gelöst wurde, welche sich im Wechselfeld auch ohne Kaliumjodid hob, dann wurde das Emporssteigen durch die Anwesenheit der Ionen verstärkt. Wenn aber das Kaliumjodid in derjenigen Flüssigkeit war, die sich im Wechselfeld auch ohne es senkte, so verringerte sich die Senkung und dadurch auch die Niveaudifferenz (Abb. 4).

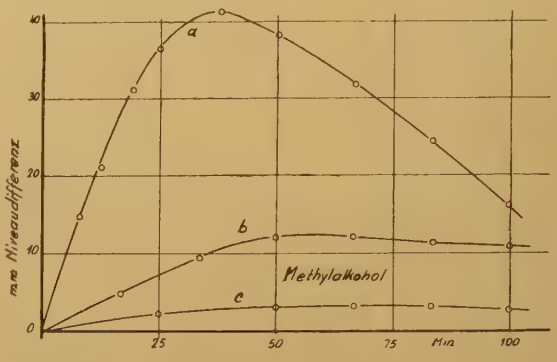


Abb. 4 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der Azeton-Methylalkohol-Osmose, im Gefäß mit dem Glasfilterdiafragma, bei einer Wechselspannung von 2000 Volt und 50 Hz.
a. Bei dem Flüssigkeitpaar Azeton-Methylalkohol
b. Bei dem Flüssigkeitpaar azetonische Kaliumjodidlösung-Methylalkohol (niedrige Kaliumjodidkonzentration)
c. Dieselbe Messung wie unter b., aber höhere Kaliumjodidkonzentration

C_1+) Wenn für die Versuche das Gefäß I und als eine Flüssigkeit mit Kaliumjodid gesättigter Propyl- oder Isobutylalkohol, als andere Azeton, Methyl- oder Äthylalkohol angewandt wurde, dann waren die Ergebnisse im Wechselfeld folgende:

Äthylalkohol — Kaliumjodid enthaltender Isobutylalkohol

Kaliumjodid enthaltender Isobutylalkohol — Methylalkohol

Kaliumjodid enthaltender Isobutylalkohol — Azeton

Propylalkohol — Kaliumjodid enthaltender Amylalkohol

Äthylalkohol — Kaliumjodid enthaltender Amylalkohol

Kaliumjodid enthaltender Amylalkohol — Methylalkohol

Kaliumjodid enthaltender Amylalkohol — Azeton

Auch hier ist die aufsteigende Flüssigkeit vorangesetzt.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß sich das Kaliumjodid in Propylalkohol und Isobutylalkohol sehr schlecht löst, so daß gesättigte Lösungen verwendet wurden. Fernerhin sei noch bemerkt, daß auf die Wirkung des Wechselfeldes bei Flüssigkeitspaaren die mit kaliumjodidfreiem Isobutylalkohol und mit Äthyl-, Methyl-, Propylalkohol oder Azeton gebildet wurden, immer der Isobutylalkohol emporstieg.

C_2) Wenn die Messungen im Gefäß II mit Wechselspannung vorgenommen wurden, so verminderte sich, bzw. kehrte sich die Richtung des Ansteigens, wenn das Kaliumjodid in derjenigen Flüssigkeit war, die sich im Wechselfeld auch ohne Kaliumjodid hob, nach einer bestimmten Konzentration, auf den Einfluß des Kaliumjodids um (Abb. 5). Dieses Umkehren geschah, bevor

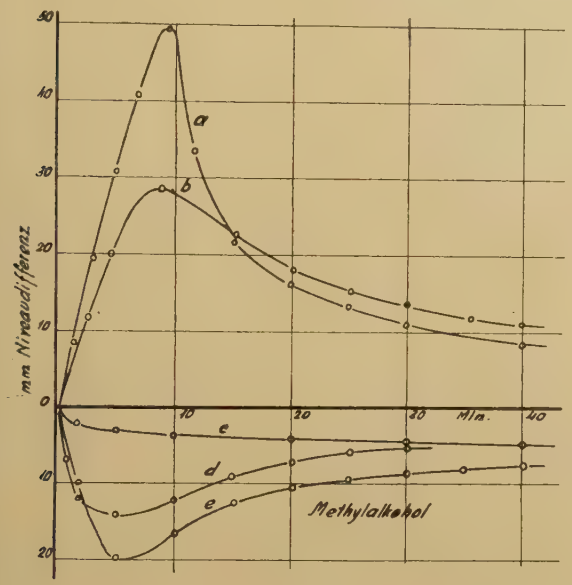


Abb. 5 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der Azeton-Methylalkohol-Osmose, im Gefäß mit der durchlochten Glasscheibe als Diafragma, bei einer Wechselspannung von 4000 Volt und 50 Hz.
a. Bei dem Flüssigkeitpaar Azeton-Methylalkohol
b.-d. Bei dem Flüssigkeitpaar azetonische Kaliumjodidlösung-Methylalkohol und steigende Kaliumjodidkonzentration

die Leitfähigkeit der azetonischen Kaliumjodidlösung diejenige des Methylalkohols erreichte. Wenn dagegen das Kaliumjodid in derjenigen Flüssigkeit gelöst wurde, welche sich im Wechselfeld senkte, so nahm das Sinken und damit auch die Niveaudifferenz ein größeres Ausmaß an.

D_1) Wenn das Gefäß I und Gleichstrom benützt wurde und die eine Flüssigkeit Kaliumjodid enthielt, so stieg bei jeder Messung, ohne Rücksicht darauf, in welcher Flüssigkeit die negative Elektrode war, immer diejenige Flüssigkeit empor, die die negative Elektrode umgab.

D_2) Die Meßergebnisse mit Gleichstrom im Gefäß II und mit Kaliumjodid in der einen Flüssigkeit waren bei allen Flüssigkeitspaaren mit denen unter Versuch B_2 identisch. In diesen Fällen muß man unter den ansteigenden Flüssigkeiten diejenigen verstehen, die sich in Gegenwart von Ionen auch im Wechselfeld hoben (Abb. 6).

E_1) Wenn im Gefäß I in beide Hälften Azeton, Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol gegossen wurde, so bemerkte man unter dem Einwirken des Wechselfeldes keinen Unterschied. Falls aber in die eine Hälfte auch Kaliumjodid gegeben oder gleich am Anfang eine Kaliumjodidlösung verwendet wurde, dann stieg im Wechselfeld diejenige Flüssigkeit empor, in welcher das Kaliumjodid war.

E_1+) Wenn im Gefäß I in die eine Hälfte Propyl- Amyl- oder Isobutylalkohol, in die andere die Kaliumjodid enthaltende Lösung derselben Alkohole geschüttet wurde, so stieg im Wechselfeld abweichend vom Versuch E_1 immer der reine Alkohol empor.

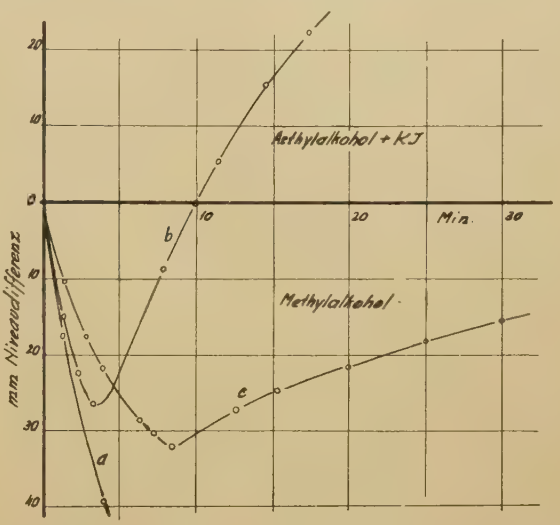


Abb. 6 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der äthylalkoholischen Kaliumjodidlösung-Methylalkohol-Osmose, im Gefäß mit der durchlochten Glasscheibe als Diafragma, bei einer Gleichspannung von 4000 Volt
a. Die negative Elektrode ist im Methylalkohol
b. Die negative Elektrode ist in äthylalkoholischer Kaliumjodidlösung
d. Messung mit denselben Flüssigkeiten mit 4000 Volt, 50 Hz Wechselspannung

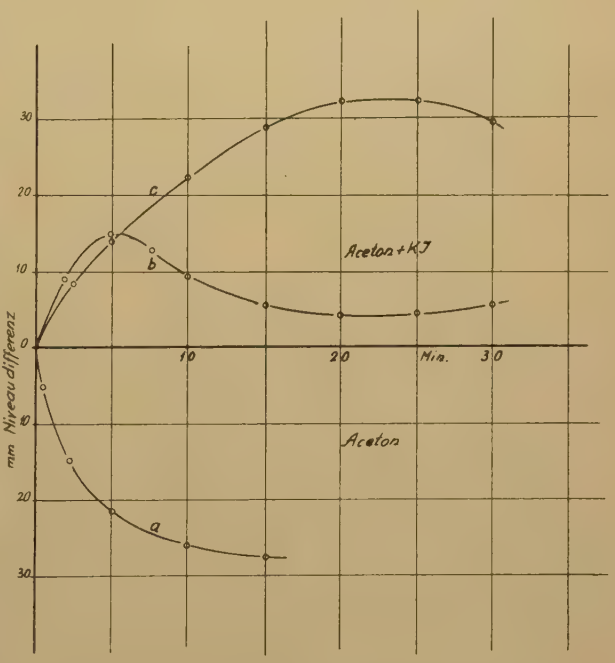


Abb. 7 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der azetonischen Kaliumjodidlösung-Azeton-Osmose, im Gefäß mit dem Glasfilterdiafragma, bei einer Gleichspannung von 100 Volt
a. Die negative Elektrode ist im Azeton
b. Die negative Elektrode ist in azetonischer Kaliumjodidlösung
c. Messung mit denselben Flüssigkeiten mit 4000 Volt, 50 Hz Wechselspannung

E_2) Wenn in die eine Hälfte des Gefäßes II eine beliebige, in die andere die Kaliumjodid enthaltende Lösung derselben Flüssigkeit gegossen wurde, dann stieg im Wechselfeld immer das Lösungsmittel, nicht die Lösung empor. Es sei hier noch erwähnt, daß ohne elektrisches Feld weder beim Versuch E_1, noch beim Versuch E_1+ und E_2 eine Niveauveränderung zustandekam.

F_1) Wenn die Versuche E_1 mit Gleichstrom durchgeführt wurden, so waren die Meßergebnisse mit denen unter Versuch D_1 identisch (Abb. 7).

F_2) Wenn die Messungen unter Versuch E_2 mit Gleichstrom wiederholt wurden, dann waren die Ergebnisse mit denen unter Versuch B_2 gleich.

Die Versuche C_1 bis F_2 wurden auch mit anderen Salzen wie Kaliumaluminiumsulfat, Oxalsäure, Kadmiumchlorid, Bariumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumhydrofluorid, Silbernitrat, Ferroammoniumsulfat, Kaliumchlorid und Natriumchlorid wiederholt. Bei den Resultaten zeigten sich aber keine Abweichungen.

G) Auf Grund der beschriebenen Versuche ist der Gedanke aufgetaucht, daß die genannten Unterschiede bei der Elektroosmose im Wechselfeld von der Verschiedenheit der Diaphragmagläserqualitäten herrühren. Zur Klärung dieser Frage wurde folgender Versuch unternommen: Eine Jenaer Sinterglasfilterplatte „G 3" wurde stark gesintert, bis ihre Porosität verschwand, dann in der Mitte mit einem Loch von 0,4 mm Durchmesser versehen und schließlich in die Krümmung einer mit dem Gefäß II analogen Röhre eingeschmolzen. Die Messungen in diesem Gefäß stimmten mit den im Gefäß II durchgeführten überein.

Es wurden fernerhin auch Gefäße mit Sinterglasfilterplatten „G1", „G2" und „G4" untersucht. Die Diaphragmen aus dem Filter „G1" und „G2", verhielten sich mit dem Diaphragma aus der durchlochten Glasscheibe in analoger Weise. Mit den Filtern „G 3" und „G 4" gestalteten sich dagegen die Erscheinungen wegen den kleineren Poren in bekannter Weise anders.

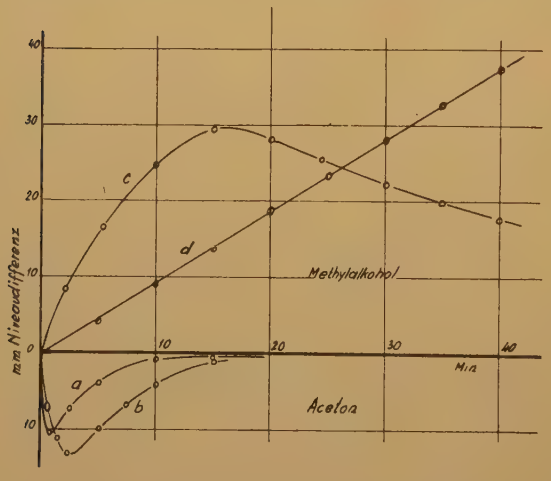


Abb. 8 Der Niveauunterschied als Funktion der Zeit, bei der Methylalkohol-Azeton-Osmose, bei einer Wechselspannung von 3000 Volt und 50 Hz

a. Im Gefäß mit einem „G 1" Sinterglasdiafragma
b. Im Gefäß mit einem „G 2" Sinterglasdiafragma
c. Im Gefäß mit einem „G 3" Sinterglasdiafragma
d. Im Gefäß mit einem „G 4" Sinterglasdiafragma

Abb. 8 veranschaulicht den Verlauf der Osmose in Methylalkohol-Azeton mit verschiedenen Diaphragmen unter der Wirkung eines Wechselfeldes von 3000 V und 50 Hz.

Wenn die Messungen anstatt mit einer Wechselspannung von 50 Hz mit einer von 1100 Hz und im Gefäß I durchgeführt wurden, dann konnte man bei einigen Flüssigkeitspaaren Frequenzabhängigkeit bemerken. Z. B. stieg mit 1100 Hz Wechselspannung bei Alkohol-Nitrobenzol-Flüssigkeitspaaren immer das Nitrobenzol, beim Wasser-Äthylalkohol das Äthylalkohol empor. Wurde an die Elektroden abwechselnd 1100 bzw. 50 Hz Wechselspannung geschaltet, so stieg in entsprechender Abwechslung einmal die eine, einmal die andere Flüssigkeit höher. Wasser-Methylalkohol und Wasser-Propylalkohol konnte mit 1100 Hz Wechselspannung nicht gemessen werden, weil die Belastung für den Generator wegen der größeren Leitfähigkeit dieser Flüssigkeiten zu hoch war. Bei den übrigen Flüssigkeiten, sowie bei den Messungen im Gefäß II zeigten sich keine Frequenzabhängigkeiten.

Auch mit Kaliumjodidlösung-Lösungsmittel-Flüssigkeitpaaren bemerkte man im Gefäß I Frequenzabhängigkeit, jedoch war hier das Ansteigen mit 1100 Hz Wechselspannung langsamer und niedriger als mit 50 Hz. Besonders stark zeigte sich dieser Unterschied beim Kaliumjodid enthaltenden Azeton—Azeton-Flüssigkeitspaar.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Ist im Gefäß I, also in dem Gefäß, das durch ein Sinterglasfilterdiaphragma getrennt ist, in der einen Hälfte ein Lösungsmittel und in der anderen die Lösung irgendeines Salzes in demselben Lösungsmittel, dann entsteht wegen dem nicht semipermeablen Diaphragma, den verhältnismäßig großen Poren des Diaphragmas und der kleinen Ionenkonzentration keine Niveaudifferenz. Unter der Einwirkung von einigen tausend Volt Wechselspannung wird die Brownsche Bewegung intensiver, infolgedessen diffundiert das Lösungsmittel zu der Lösung hinüber, während die Diffusion der Flüssigkeitspartikeln in die entgegengesetzte Richtung durch die Solvatation der Ionen stark gebremst wird. Dieses ist im Grunde genommen gleichbedeutend mit der Vergrößerung des osmotischen Druckes. Die so entstandene Niveaudifferenz verschwindet aber mit der Zeit, weil durch das nicht semipermeable Diaphragma langsam ein Ionenkonzentrationsausgleich stattfindet (Versuch E_1).

Sind in den beiden Teilen dieses Gefäßes verschieden polare Flüssigkeiten und werden diese der Wirkung einer Wechselspannung von einigen tausend Volt und 50 Hz ausgesetzt, dann steigt auf Grund der Versuche die stärker assoziierte Flüssigkeit empor. In diesen Fällen muß man annehmen, daß die

Rolle der solvatierten Ionen von den assoziierten Molekülen übernommen wird (Versuch A_1). Durch diese Betrachtungsweise wird es leichter verständlich, daß durch die Zugabe von Ionen zu der sich im Wechselfeld hebenden Flüssigkeit das Emporsteigen erleichtert, und zu der im Wechselfeld sinkenden Flüssigkeit das Sinken erschwert wird (Versuch C_1).

Anders verhalten sich die stärker assoziierten Flüssigkeiten wie z. B. die höheren Alkohole. Bei diesen kann man daran denken, daß die Solvatation der Ionen die Assoziation der Moleküle vermindert. So wird es klar, warum im Gefäß I auf die Wirkung einer Wechselspannung die Lösung zu dem Lösungsmittel hinüberströmt (Versuch E_1^+).

Mit Gleichspannung spielt sich im Gefäß I immer eine Gleichstromelektroosmose ab, die durch die Anwesenheit von Ionen nur wenig beeinflußt wird (Versuch B_1, D_1, F_1).

Im Gefäß II, in welchem das Diaphragma eine durchlochte Glasplatte ist, wird die Brownsche Bewegung im Wechselfeld ebenfalls intensiver, hier schleppen jedoch die Ionen ihre Solvathülle durch das Diaphragma, das wegen dem großen Porendurchmesser einen viel kleineren Widerstand leistet, mit sich. Die Folge ist, daß immer die besser leitende Flüssigkeit zu der anderen hinüberströmt (Versuch E_2, A_2, C_2). Bei den wenigen Ausnahmen, bei denen sich die Flüssigkeit mit größerer Leitfähigkeit hebt, z. B. beim Azeton-Amylalkohol, ist erfahrungsgemäß die Leitfähigkeitsdifferenz klein. Wenn man annehmen darf, daß in diesen Fällen die Solvathülle der Ionen der schlechter leitenden Flüssigkeiten größer ist als die der besser leitenden, dann wird das Hinüberströmen der schlechter leitenden Flüssigkeit zu der anderen verständlich.

In diesem Gefäß spielen sich, wenn in beiden Teilen verschieden leitende Flüssigkeiten sind, mit Gleichstrom ebenfalls elektroosmotische Erscheinungen ab, die aber von der Bewegung der solvatierten Ionen stark beeinflußt werden. Darum steigt, falls die negative Elektrode in die besser leitende Flüssigkeit ragt, wegen der Wanderung der negativen Ionen zuerst die schwächer leitende Flüssigkeit empor. Von der elektroosmotischen Kraft beeinflußt dreht sich dann später, wenn die negativen Ionen schon zum größten Teil durch das Diaphragma geströmt sind, die Richtung der Oberflächenbewegung um (Versuch F_2, B_2, D_2).

Die Unterschiede zwischen den Erscheinungen im Gefäß I und im Gefäß II sind auf die verschiedenen Durchmesser der Diaphragmaöffnungen zurückzuführen. Die Versuchsergebnisse mit den gröberen Fritten stehen mit dieser Annahme im Einklang (Versuch G).

Zur Erklärung der Frequenzabhängigkeit muß angenommen werden, daß sich die Assoziationsgruppen mit steigender Frequenz bei verschiedenen Flüssigkeiten im verschiedenen Maß verkleinern.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß von Wechselspannung auf die Osmose verschieden polarer Flüssigkeiten, und zwar mit einem Glasfilterdiaphragma (Gefäß I) bzw. mit einem durchlochten Glasplattendiaphragma (Gefäß II) und der Einfluß von Ionen auf diese Erscheinungen untersucht. Das Ergebnis war, daß bei dem Glasfilterdiaphragma die stärker assoziierte, bei dem durchlochten Glasplattediaphragma die schlechter leitende Flüssigkeit emporstieg. Zur Erklärung der Versuche wurde angenommen

a) daß auf die Wirkung der Wechselspannung die Brownsche Bewegung der Ionen und der kleinsten Flüssigkeitspartikeln in der Umgebung des Diaphragmas intensiver wird,

b) daß bei den Versuchen mit einem Glasfilterdiaphragma die solvatisierten Ionen und die assoziierten Moleküle die Diffusion der Flüssigkeiten vermindern,

c) daß bei den stark assoziierten Flüssigkeiten die Anwesenheit der Ionen die Assoziation zurückdrängt und so die Diffusion auf die andere Seite befördert,

d) daß bei größeren Diaphragmaöffnungen die solvatisierten Ionen leicht diffundieren und durch ihre Solvathülle das Emporsteigen der Flüssigkeit auf der anderen Seite hervorrufen.

Literatur

László, Z., Hungarica Acta Physica **1**, 44 (1949).
ders. J. Chem. Phys. **17**, 507 (1949).
ders. Kolloid-Z. **114**, 161 (1949).
ders. J. Chem. Phys. **18**, 567 (1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Über elektrokinetische Transformation

Von R. Auerbach (Neumünster/Holstein)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Januar 1951)

Legt man ein elektrisches Feld an ein Kapillarsystem, welches von einer Flüssigkeit durchtränkt ist, so verschiebt sich die Flüssigkeit in der einen oder anderen Richtung: Elektroosmose. Die inverse Erscheinung, welche Quincke vor fast 100 Jahren fand, besteht in dem Auftreten von elektrischen Potentialdifferenzen zwischen den Enden eines Kapillarsystems, sobald man eine Flüssigkeit durch dasselbe preßt. Diese Strömungspotentiale — von Quincke, „Strömungsströme" genannt, von Briggs, der sich später ausführlich damit beschäftigte, „streaming potentials" genannt — werden von den gleichen Parametern bestimmt wie die Elektroosmose, d. h. vom elektrokinetischen Potential, Viskosität der Flüssigkeit und der relativen Bewegungsgröße.

Mit Hilfe von Strömungspotentialen lassen sich an vertikalen Kapillarsystemen auch „elektrokinetische Gravitationspotentiale" feststellen, welche erheblich größere Werte erreichen können als die üblichen Gravitationspotentiale, die sich aus der Differenz der potentiellen Energie der Elektroden herleiten.

Beide Vorgänge — Elektroosmose und Erzeugung von Strömungspotentialen — kann man hintereinander schalten, wie es in der Abbildung dargestellt ist. Bei A wird durch eine äußere Stromquelle elektroosmotisch Flüssigkeitsbewegung erzeugt und bei B durch eben diese Flüssigkeitsbewegung ein Strömungspotential hergestellt. Eine solche Anordnung stellt einen Transformator dar, wobei eine Gleichspannung in eine andere und — soweit das System frequenzmäßig nachkommt — auch eine Wechselspannung in eine andere transformiert wird.

Durch die geometrische Dimensionierung des „primären" und des „sekundären" Kreises, gegebenenfalls durch verschiedene chemische Zusammensetzung von beiden, ist das Übersetzungsverhältnis dieses Transformators bestimmt.

Man kann zwar der Meinung sein, daß ein solcher Transformator in seinem elektrotechnischen Wirkungsgrad durch keine andere Anordnung unterboten werden kann, doch reichen die derzeitigen Unterlagen nicht zu einer endgültigen Stellungnahme dazu aus, insbesondere solange noch nicht die Kapazität der Strömungselemente geklärt ist.

Anstelle einer Trennung der primären Seite des Transformators von seiner sekundären — wie in der Abbildung angenommen — kann ein beliebig ausgedehntes und einheitliches System zur Verwendung kommen, bei dem Erregung und Effekt an örtlich verschiedenen Stellen erfolgen.

In primitivster Weise läßt sich der Vorgang demonstrieren, indem man z. B. einen Gummischlauch mit Wollfäden etc. füllt und diese mit Wasser tränkt. Je zwei Stecknadeln können als Elektroden zur Erregung und zur Abnahme dienen. Bereits bei Verwendung einer Taschenlampenbatterie zur Elektroosmose kann man an einem empfindlichen und hochohmigen Zeigerinstrument die Strömungspotentiale feststellen.

Während sich bei diesen Vorgängen die erreichbaren Fließgeschwindigkeiten nach Viskosität, erregender Feldstärke und elektrokinetischem Potential richten, erfolgt die Fortpflanzung des anfänglichen oder eines einzelnen elektrischen Impulses mit Schallgeschwindigkeit bzw. der entsprechenden Gruppengeschwindigkeit, da es sich um eine mechanische Verschiebung beider Phasen gegeneinander handelt.

Es liegt nahe, derartige Erscheinungen bei der Erklärung physiologischer Vorgänge, insbesondere der Nervenleitung heranzuziehen, zumal auch ihre Geschwindigkeit etwa der Schallgeschwindigkeit dieses Mediums entspricht. Die primäre Erregung braucht dabei nicht notwendigerweise elektrisch veranlaßt zu sein, sie kann genau so chemisch, mechanisch oder thermisch etc. verursacht werden.

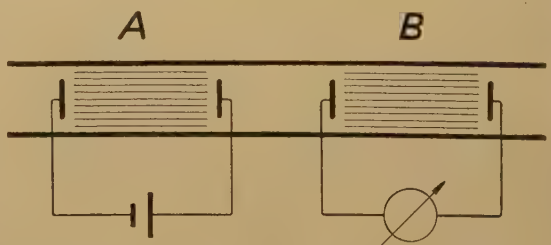


Abb. 1 Transformation einer elektroosmotisch wirksamen Spannung in ein Strömungspotential

Die Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen und für Atomkerne

Von R. Auerbach (Neumünster/Holst.)

(Eingegangen am 10. Februar 1951)

Eine elektrostatische Ladung, die sich auf der Oberfläche eines Tropfens befindet, übt eine Kraft aus, welche jene zu dehnen versucht, also den Kapillarkräften entgegengesetzt gerichtet ist. Wird ein Tropfen mit dem Radius r cm und der Oberflächenspannung σ_0 (in dyn/cm) auf die Spannung V (in PE) geladen, so ergibt sich (1) eine effektive Oberflächenspannung:

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 - V^2/16\,\pi\,r \quad \text{dyn/cm}. \qquad [1]$$

Die resultierende Spannung σ_{eff} erreicht danach den Wert Null, wenn

$$\sigma_0 = V^2/16\,\pi\,r. \qquad [2]$$

Man kann in dieser Gleichung die Spannung V durch den Ausdruck e/r ersetzen, worin e die Ladung (in est. E) darstellt. Ferner kann man

an Stelle des Tropfenradius sein Volum v in cm^3 einführen und gelangt dann nach entsprechender Umformung zu einem Ausdruck für diejenige Ladung, welche eben die Oberflächenspannung kompensiert:

$$e = \sqrt{12 \cdot \sigma_0 \cdot v} \quad \text{est. E.} \qquad [3]$$

Effektive Oberflächenspannungen von der Größe Null und darunter, d. h. mit negativen Vorzeichen, lassen sich stationär realisieren, z. B. bei einem geladenen ausfließenden Flüssigkeitsstrahl (l. c. Anm. (1)), sofern die Geschwindigkeit seiner fortlaufenden Neubildung größer ist als seine Zerfallsgeschwindigkeit. Die „wahren" Oberflächenspannungen sind immer positiv, nur können diese durch Einwirkung anderer Kräfte kompensiert, sogar überkompensiert werden, wodurch die resultierenden „effektiven" Werte negativ werden können.

Wiederholt wird dieses Nullwerden bzw. darüberhinaus das Negativwerden der Oberflächenspannung als Voraussetzung für Dispersionsvorgänge angesehen. Theorie und Experiment (l. c. Anm. 1) zeigen jedoch, daß bereits vorher spontaner Zerfall eintritt. Bei der Dispergierung geladener Tropfen wird — infolge Kapazitätserhöhung des Systems — elektrische Energie frei, während umgekehrt Oberflächenenergie aufzuwenden ist. Die Instabilitätsbedingung ist gegeben, wenn durch den Zerfallsvorgang mehr elektrische Energie frei als Oberflächenenergie verbraucht wird.

Rechnet man unter dieser Voraussetzung die Instabilitätsbedingung aus der Energiebilanz, indem man Gl. [49] der unter Anm. (1) zitierten Arbeit Null setzt, und formt das Ergebnis wie oben um, so erhält man für die kritische Ladung nunmehr einen kleineren Wert von

$$e = \sqrt{8{,}4 \cdot \sigma_0 \cdot v} \quad \text{est. E.} \qquad [4]$$

Für kernphysikalische Betrachtungen kann man Gl. [1], wie in einer früheren Arbeit (2) mitgeteilt wurde, umformen in

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 - 0{,}16 \cdot 10^{19} \cdot Z^2/A \ \text{dyn/cm}. \qquad [5]$$

Hierin bedeuten Z die Anzahl Protonen im Kern (= Ordnungszahl) und A sein Atomgewicht. Der Ausdruck Z^2/A steigt im periodischen System von 1 beginnend auf ca. 38 für die Transurane. Er kann als relatives Maß für die Kapillaraktivität der Protonen angesehen werden (l. c. Anm. (2)).

Auf Grund der Bohr-Wheelerschen Theorie errechnet H. Dänzer (3) aus der Gl. [3], also aus der Nullsetzung der effektiven Oberflächenspannung einen kritischen Wert für den Ausdruck

$$(Z^2/A)_{krit} \sim 47. \qquad [6]$$

Dabei ist schon berücksichtigt, daß sich die Zahlenkonstante der Gl. [3] bei Vorliegen einer Raumladung im Grenzfall auf 10 verringert. Als σ_0 für den Kern wird $8{,}8 \cdot 10^{19}$ dyn/cm angenommen. Als Ladung e ist $4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot Z$ (= Elementarladung · Protonenzahl) einzusetzen, und das Kernvolumen der Atome ergibt sich als Kugel aus seinem Radius $r = 1{,}42 \cdot 10^{-13} \cdot \sqrt[3]{A}$ cm.

Bei keinem realen Kern wird aber ein kritischer Wert von $Z^2/A \sim 47$ erreicht, vielmehr überschreitet er — wie erwähnt — bei den Transuranen nicht die Größe von 38, weswegen die zusätzliche Annahme sehr intensiver Kapillarschwingungen zur Erklärung einer Kernspaltung auf diesem Wege erforderlich wird.

Rechnet man dagegen aus Gl. [4], also aus der Nullsetzung der Energiedifferenz den kritischen Wert für Z^2/A aus, so ergibt sich

$$(Z^2/A)_{krit} \sim 39, \qquad [7]$$

also zwanglos etwa der Wert für die Transurane und damit eine einleuchtende Begründung für das Ende des periodischen Systems an dieser Stelle.

Literaturverzeichnis

1) Auerbach, R., Kolloid-Z. **43**, 114 (1927).
2) Auerbach, R., Kolloid-Z. **119**, 102 (1950).
3) Dänzer, H., Einführung in die theoretische Kernphysik (Karlsruhe 1948).

Tagungsberichte

Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie in Paris vom 14. bis 22. September 1950

Von. G. Möllenstedt (Mosbach/Baden) (Eingegangen am 10. Februar 1951)

Der Internationale Kongreß für Elektronenmikroskopie 1950 fand im großen Hörsaal des naturkundlichen National-Museums in Paris statt. Die Tagung stand unter der Schutzherrschaft des Präsidenten der französischen Republik und des Ministers für nationale Verteidigung. Die Ehrenkomitees setzten sich aus Vertretern von Belgien, Canada, England, Frankreich, Holland, Italien, Schweiz und USA zusammen. Die Hauptlast der Organisation wurde von dem Rapporteur Général M. Locquin getragen.

Im Mittelpunkt der Tagung, bei der sich Physiker und Anwender trafen, standen mehr als 100 Vorträge über Elektronenoptik, Elektronenbeugung, metallographische, chemische, biologische und medizinische Anwendungen. Unter den Vortragenden und den Zuhörern fand man folgende prominente Namen: Amerika: J. Hillier, S. G. Ellis, Th. E. Anderson; Schweiz: G. Induni, L. Wegmann, E. Kellenberger, H. Studer; Deutschland: M. v. Laue, H. Börsch, B. v. Borries, E. Ruska, O. Scherzer, H. Mahl, E. W. Müller; Frankreich: L. de Broglie, P. Grivet, J. J. Trillat, E. Regenstreiff, R. Bernard und W. Bernhard; Österreich: W. Glaser; England: D. Gabor, M. E. Haine, V. E. Cosslett, H. H. Hopkins und A. W. Agar; Holland: A. C. van Dorsten und H. Bremmer.

Ferner hatten sich zum ersten Mal in der Geschichte der Elektronenmikroskopie die Spitzengeräte der Welt in einem Ausstellungsraum ein

Rendezvous gegeben. Amerika hatte sein bestes Instrument, das Mikroskop der RCA über den Ozean geschickt. Deutschland war durch AEG-ZEISS und Siemens, Holland durch das Philips-Gerät vertreten. Für England demonstrierte Metropolitan-Vickers ein Seriengerät und den Prototyp eines Kleinmikroskops. Trüb-Täuber zeigte das Schweizer Elektronenmikroskop, während das elektrostatische Gerät der C.S.F. und das magnetische Gerät der O.P.L. in den Fabrikationstätten in Paris zu sehen waren. Dank des glänzenden Zusammenspiels von Elektronenoptikern, Elektrotechnikern, Feinmechanikern, Lichtoptikern und Vakuumtechnikern ist bei der Mehrzahl der Geräte die 20 AE-Auflösungsgrenze erreicht. Man hörte in der Ausstellung u. a. über folgende Fragen diskutieren: Welche Strahlspannung ist die angemessene? Ist eine elektrische oder eine magnetische Linse vorteilhafter? Horizontal- oder Vertikalbau der Geräte? Ist als Scharfstellhilfe ein lichtstarkes vergrößerndes Einblickrohr oder der „Wobbler" besser? Welches Mikroskop hat den hellsten und bestauflösendsten Leuchtschirm? Welches Gerät gestattet den schnellsten Wechsel des Objektes und der Photoplatten? Welche Ursache hat der störende Linsenfehler Astigmatismus, und wie beseitigt man ihn am besten? Welche Firmen haben Zweckmäßigkeit und Handlichkeit am glücklichsten mit Eleganz und Schönheit vereinigt?

Sagt die Natur zu der bisher erreichten Bildschärfe: Bis hierher und nicht weiter? Nein! Das zeigte E. W. Müller durch seinen Demonstrations-Vortrag über sein Feld-Emissions-Mikroskop. Die Sichtbarmachung der symmetrischen Form des organischen Moleküls Phthalocyanin mit dem Molekulargewicht 514 auf der Projektions-Leinwand löste den größten Beifall auf der Pariser Tagung aus. Hier ist im Spezialfall eine Auflösungsgrenze von 7 AE erreicht.

Wie steht es mit den universeller verwendbaren Elektronenmikroskopen? W. Glaser-Wien zeigte theoretisch, daß bei strenger Berücksichtigung der Welleneigenschaften des Elektrons bei 100 keV Strahlspannung mit dem magnetischen Objektiv ein Auflösungsvermögen von 4 AE erreichbar sein müßte, während O. Scherzer-Mosbach nach der Beseitigung des sphärischen Fehlers durch besondere Korrektureinrichtungen 2 AE zu erreichen hofft. G. Möllenstedt-Mosbach und Tübingen trug über die Messung der Geschwindigkeitsverluste bei Durchtritt der Elektronen durch Materie in Abhängigkeit von Winkel, Ordnungszahl und Strahlspannung vor und brachte so einen Beitrag zur Beseitigung chromatischer Fehler.

Über die Möglichkeit, den sphärischen Fehler zu meiden, indem man mittels eines Elektronen-Schatten-Mikroskops eine stark vergrößerte Aufnahme mit möglichst vielen Fresnel-Beugungsstreifen aufnimmt und dann lichtoptisch wieder in das Gegenstandsbild verwandelt, berichtete die englische Arbeitsgruppe, G. Gabor-London, N. E. Haine, H. Daison, T. Mulvey-Berks. Die theoretischen Möglichkeiten nähern sich der 10 AE-Grenze. René Bernard-Lyon berichtete über Messung und Beseitigung von kleinsten magnetischen Störfeldern und mechanischen Erschütterungen am Trüb-Täuber-Gerät. 20—30 AE hat er erreicht und hofft noch weiterzukommen.

Die Ausführungen von Cl. Magnan-Paris bestätigen die allgemein von Elektronenmikroskopikern vertretene Ansicht, daß Protonen keineswegs besser als Elektronen zur Abbildung sind. A. Septier und M. Gauzit-Paris haben Arbeiten am elektrostatischen Emissionsmikroskop in Angriff genommen und erzielten erste Aufnahmen bisheriger Qualität. Von Interesse waren auch die Ausführungen von A. Marechal-Paris über die Sichtbarmachung des astigmatischen Fehlers durch Schattenwurf eines 1000 AE dicken Fadens und die Beseitigung durch ein von Bertein entwickeltes Korrektiv. J. Hillier und J. S. Ellis prüften den Einfluß der Strahlspannung auf den Bildkontrast und fanden, daß bei dünnen Gewebeschnitten unter Einhaltung gleicher Bedingungen die Bilder bei 50 kV ebenso qualifiziert sind wie bei 80 kV, 100 kV und 180 kV.

Einen zusammenfassenden Vortrag über Elektronenbeugung hielt G. I. Finsch. Die anschließenden Vorträge demonstrierten die Bedeutung der Elektronenbeugung, wie z. B. Struktur des Mangandioxyds, Temperung von Martensit, Textur und chemische Aktivität von im Vakuum bearbeiteten Oberflächen.

Über metallographische Arbeiten berichteten: H. F. Brown: Oberflächenabdrucke mit großem elektronenmikroskopischen Auflösungsvermögen. Das Verfahren modifiziert die Wyckoffschen Methoden. R. Carting und A. Guinier-Paris analysierten kleinste Substanzen aus Röntgenlinien einer Strahlung, die von einer 1 μ Elektronensonde angeregt werden. Forestier und H. Haaser-Straßburg sind auf wichtige Zusammenhänge zwischen Temperaturerhöhung, Elektronen-Adsorption, Elektronenstreuung und den chemischen Gruppen im periodischen System gestoßen. H. Raether-z. Z. Paris deutete aus dem Beugungs-Diagramm eines Metall-Einkristalls besondere Feinheiten des inneren atomaren Aufbaus.

Ebenso kam auch die Anwendung des Elektronenmikroskops für chemische Probleme zur Sprache. Ohne Zweifel werden die wunderschönen Bilder von Makromolekülen bis herab zum Molekulargewicht 500000 und von Oberflächen von amorphen und kristallinen Polymeren von F. R. Eirich und H. H. Mark-New York für die Chemie von Bedeutung sein. In der gleichen Richtung lagen die Untersuchungen von J. B. Donnet-Straßburg. Ferner wurde folgendes im Elektronenmikroskop untersucht: Feinstrukturen der Pflanzenfaser, Farbstoffe und deren Dispersion in ölartigen Medien, Einfluß von Ultraschall auf die Suspension von Al_2O_3, Graphit-Lamellen, Umwandlung von weißer Wolframsäure in gelbe und schließlich wichtige Katalysator-Probleme.

Zur Einleitung der biologischen Anwendungen des Elektronenmikroskops brachte V. E. Cosslett-Cambridge einen zusammenfassenden Vortrag über die Aussichten, Leben im Elektronenmikroskop zu beobachten. Infolge des intensiven Elektronen-Bombardements darf man aber keinerlei Hoffnungen in dieser Richtung haben. Von Bedeutung aber wird das neue Verfahren von F. Anderson (USA) zur Vermeidung der Formänderungen durch den Eintrockenprozeß sein. Glänzende in stereoskopischer Projektion dargebrachte Raumbilder von Bakteriophagen und Trichocysten beweisen die Nützlichkeit des von ihm "critical point method" genannten Verfahrens. Die Verbesserung der Schneidetechnik für elektronenmikroskopische Objekte durch J. Hillier ist von Bedeutung. Es gelingt serienmäßig 2000 AE dicke Schnitte herzustellen, so daß die dreidimensionale Architektur von Geweben gut sichtbar gemacht werden kann. Ch. Bernhard-Paris bemüht sich

am Krebs-Forschungs-Institut der Universität Paris, Viruspartikel im Gewebe sichtbar zu machen. René Bernard-Lyon scheint es gelungen zu sein, das Maul- und Klauenseuche-Virus abzubilden. Weitere Vorträge befaßten sich mit Viren, Spermatozoen, Strukturen und Ultrastrukturen von Blutkörperchen, Feinstruktur der von Pantoffeltierchen abgeschossenen explodierenden Trichocysten (Deutsch-Französische Zusammenarbeit J. Dragesco-Paris und K. Beyersdorfer-Mosbach), Chromosomen, Oberflächen von Knochen usw.

Nach den Vorträgen über bakteriologische Fragen, Ultrastrukturen von Kollagenfasern und Feinstrukturen von Diatomeen und der Vorführung des Schweizer Films „Der Weg bis zum unendlich Kleinen" und des ersten Teils des holländischen Films „Das Philips-Elektronen-Mikroskop" (der zweite Teil mußte wegen technischer Störungen ausfallen) konnte L. de Broglie den zweiten Internationalen Kongreß für Elektronenmikroskopie beenden.

Außer der Fülle an Wissenschaft und Technik hatten die Tagungsteilnehmer Gelegenheit, an Exkursionen nach Versailles und Fontainebleau teilzunehmen, sowie das moderne und alte Paris bei Tag und Nacht zu erleben. Alle aber freuten sich, daß der Weltkongreß einigermaßen programmgemäß ablief, ohne daß man allzuviel von Organisation gespürt hätte.

Patentbericht

Flüssigkeitsfiltration

Von B. Waeser (Kollmar/Holst.) (Eingegangen am 22. Dezember 1950)

I. Technische Neukonstruktionen

Die Achema IX zeigte auf nicht weniger als 46 Ständen technische Filtrationsgeräte und ihre Einzelteile (ohne Labortechnik). Dies berechtigt, diesen technischen Zweig als eine Wissenschaft für sich zu bezeichnen (Chemiker-Zeitung **74**, 568, 1950). Die technische Ausrüstung der Filterpressen ist in Kleinigkeiten verbessert worden, ohne daß man aber von grundsätzlichen Neuerungen sprechen könnte. Die Filteranlagen der Berkefeld-Filter G. m. b. H., Celle, dienen sowohl zur Feinfiltration bis zur Bakterienfreiheit, als auch zur Reinigung großer Wassermengen von Trübstoffen und in Verbindung mit Wofatit-Enthärtern zur Enthärtung und Entsalzung von Wasser. Für die Verarbeitung von Lösungen sind Anschwemmfilter entwickelt worden, die unter Verwendung der Berkefeld-Kerzen feinste Trübungen selbst kolloider Natur aus den Flüssigkeiten herausnehmen. Das besonders hinsichtlich der Trommelfilter sehr weitgesteckte Programm der Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A. G., Grevenbroich/Niederrhein, gibt einen guten Überblick über die Entwicklung vom ersten Trommelzellen-Drehfilter des Jahres 1915 über das erste Planfilter (1923), das erste Scheibenfilter (1928) bis zum ersten Bandzellenfilter vom Jahre 1939. Die Patentgruppe 12 d 15/02 enthält allein 33 Patente, in denen die Firma Wolf auf Einzelheiten der Zellendrehfilterkonstruktion eingeht (DRP 389 876/1922, 449 430/1925, 489 070/1928, 501 080/1927, 561 280/1929, 573 904/1931, 600 284/1932, 642 643/1933, 649 518/1934, 686 847/1935 usw.). Die Drehfilter der Westfalia-Dinnendahl-Gröppel A. G., Bochum, sind u. a. durch die DRP 556 437/1924, 657 163/1935 und 701 768/1936 geschützt. Die SKB-Drehfilter der Schüchtermann, Kremer-Baum A. G., Dortmund, die u. a. den Gegenstand der DRP 577 767/1927, 605 685/1931, 617 782/1932, 634 196/1934 sowie 649 400/1934 bilden, sind für die Filtration von plastischem Gut in der Mineralölindustrie besonders geeignet. Die ausgedehnte Fertigung der Maschinenfabrik Imperial G. m. b. H., München, umfaßt nicht nur Drehfilter, sondern auch Feinfilter und Waschbänder. Die Entwicklung kleinerer Filter wurde besonders betrieben und in Einheitstypen von 1—4 m² hinsichtlich Kuchenauswaschung, Filtrattrennung, Zugängigkeit und Reinigungsmöglichkeit bei leichter Variation der Eintauchtiefe der Filtertrommel weiter verbessert. Die Feinfilter gestatten die kontinuierliche Blankfiltration. Die Abführung des endlosen Filtertuches nach jeder Umdrehung erfolgt so, daß es auf einer Waschtrommel gereinigt werden kann, ehe es auf das Drehfilter zurückgelangt. Ein gleichmäßiges Auswaschen des Kuchens mit dem bekannten Imperial-Waschband wird umso wirksamer, je wasserdurchlässiger das Waschband ist. Das neuartige Zellenwaschband, Bauart Weinhold, besteht aus einzelnen miteinander verbundenen Zellen von je etwa 20 mm Höhe. Die DRP 575 592/1931, 576 278/1931, 633 995/1933 und 656 204/1936 geben in Verbindung mit weiteren von einzelnen Konstrukteuren der genannten Firma einen guten Überblick über das gesamte Gebiet. Anschwemmfilter und Schichtenfilter der Seitz-Werke G. m. b. H., Bad Kreuznach, werden insbesondere dann eingesetzt, wenn feinste Trübungsstoffe aus Flüssigkeiten zu entfernen sind (z. B. DRP 411 516/1920, 697 418/1937, 736 282/1939 usw.). Das Seitz-Entkeimungsfilter hält mittels fertiger Schichten aus Asbest auch Mikroben zurück und liefert sterile Filtrate. Für die Filtration zäher Flüssigkeiten ist eine druckfeste, beheizbare Anordnung und für die Verarbeitung schwer filtrierbarer Produkte ein Kieselgur-Dosiergerät entwickelt worden, um die Zugabe von Filterhilfsmitteln zu erleichtern. Die Schenk Filterbau G. m. b. H., Schwäb.-Gmünd, baut vor allem Klärfilter für Flüssigkeiten. Die Allzweckfilter Gnom und Regent sind für die besonderen Erfordernisse der Klärfiltration aus Filterpressen entwickelt worden. Die Sammelkanäle sind ober- und unterhalb der Filterflächen angebracht, so daß Entlüftung und Entleerung restlos erfolgen können. W. Krämer (Chem.-Ing.-Technik **22**, 298, 1950, und Pharmaz. Ind. **12**, 44, 1950) gibt einen guten Überblick über die Einzelheiten solcher Klärfiltrationen. Neuere Entwicklungen führten dabei zur Anwendung von Filtermedien aus Kunststoffen, wie Saran oder Nylon, sowie zu widerstandsfähigen Membranfiltern und Kieselgurfiltern. Besonders aussichtsreich erscheinen neuere Verfahren zur

stufenweisen Filtration mit Vorklärung durch Separator, Zellulosemasse- oder Kieselgurfilter und Nachklärung mittels Schichten- oder Membranfiltern. Zusatzgeräte ermöglichen, solche Stufenfiltrationen in einem Arbeitsgang und in einem Filtergerät vorzunehmen. Das Prinzip der Sparkler-Filter besteht darin, daß bei ihnen das Filtermaterial auf einer Horizontalebene ausgebreitet wird, indem zugleich die Filterhilfsmittel gleichmäßig aufgeschwemmt werden (The Jay H. Co. Inc. Dr. Hans Andres, Darmstadt). Der Filterkuchen bleibt durch sein Gewicht stabil. Die Flüssigkeit fließt daher der Schwerkraft folgend leichter als sonst durch das Filter. Die Phönix-Filter der Firma Holstein & Kappert, Dortmund, System Lill, sind ähnlich konstruiert und auch von geschlossener Bauart. Die permanentmagnetischen Durchlauffilter der Chemaperm G. m. b. H., Lünen/Westfalen, stellen insofern eine Besonderheit dar, als sie in einem Filterstopfen einen eingebauten Oerstit-Magneten verwenden, der gestattet, aus ablaufenden Ölen kleinste Metallteilchen abzusondern. Die Firma Fritz Scheibler, Wuppertal-Elberfeld, ist insbesondere durch ihre Beutel-Filter und durch damit verwandte Konstruktionen bekannt geworden (z. B. DRP 447 584/1926, 460 992/1925, 525 184/1927, 610 054/1933, 698 452/1936, 704 661/1937 usw.). An die bewährten Dorr-Oliver-Typen von Trommel-, Anschwemm-, Scheiben- oder Innen-Filtern (DRP 565 797/1928, 576 527/1931, 612 648/1932, 615 216/1927 usw.) der Dorr G. m. b. H., Wiesbaden, hat sich neuerdings noch ein Planfilter angeschlossen.

Von den Filtertüchern mögen die aus PC-Fasern bestehenden Alldur-Gewebe der Steinhaus G. m. b. H., Duisburg, und die PC-Tücher der Boetzelen-Textilbetriebe, München-Gladbach, erwähnt sein. Auch auf die bewährten keramischen Filter verschiedener Baufirmen sei in diesem Zusammenhang besonders aufmerksam gemacht, da sie gerade bei der Bewältigung kolloider Lösungen recht gute Dienste leisten können.

II. Apparaturpatente

a) Überblick über die deutschen Patente (etwa 534 Patentschriften, ohne auch nur annähernde Vollständigkeit). Die Patente über Filterpressen beziehen sich in der Regel auf konstruktive Einzelheiten. So empfiehlt DRP 243/1877 Pressen mit kreisförmigem Querschnitt, während DRP 8960/1879 langgelochtes Filterblech verwendet und DRP 10 640/1879 eine hydraulische Nachpressung vorsieht. Im DRP 10 932/1880 wird ein Auslaufhahn beschrieben. Das DRP 10 935/1879 erstreckt sich auf Filterplatten, das DRP 22 796/1882 auf die Kanalabdichtung, das DRP 24 436/1883 (ähnlich dem DRP 27 584/1883) auf Rahmenkonstruktionen und das DRP 29 163/1883 auf gelochte Buckelplatten. Im DRP 29 479/1884 wird eine Tuchbefestigung und im DRP 31 014/1884 ein Zwillingsrahmen beansprucht. Gemäß DRP 38 376/1886 soll die Abdichtung bei hohem Druck durch U-förmige Stulpen bewirkt werden. Einzelheiten von Platten und Rinnen haben die DRP 39 202, 39 203 und 39 719, sämtlich von 1886, zum Inhalt. Die weiteren DRP 40 559/1887, 45 329/1888 und 67 036/1892 betreffen ähnliche Einzelheiten. Das DRP 70 675/1892 erstreckt sich auf eine Kolbenfilterpresse, das DRP 79 538/1892 auf eine Vorkammer mit Rührwerk, das DRP 89 253/1895 auf eine automatische Presse und das DRP 94 646/1897 auf eine besondere Tuchabdichtung. Bei der Presse nach DRP 95 813/1897 liegen auswechselbare Rahmen-Einsätze auf versteiften Siebkörpern. In den DRP 98 975/1897 und 99 530/1898 wird wiederum eine besondere Abdichtung der Filtertücher beansprucht. Die Reihenfolge der weiteren DRP aus Klasse 12 d 5/01 gibt einen instruktiven Einblick in die Schwierigkeit, die die Entwicklung einer betriebssicheren Presse gemacht hat. Wir erwähnen daraus das DRP 174 983/1905 über Preßmembranen, das DRP 189 827/1906 über die Kuchennachpressung, das DRP 189 829/1907 über die automatische Absperrung ungenügend filtrierender Kammern, das DRP 211 062/1906 über Filterkammern in Längsrichtung, das DRP 228 356/1909 über Gummiabdichtungen und das DRP 236 811/1910 über Maßnahmen zur Aufrechterhaltung gleichbleibenden Druckes. Wellblechfilterplatten sollen nach DRP 238 568/1910 besonders wirksam sein. Handelt es sich um die Verarbeitung von Kolloidgut, so ist es nach DRP 241 471/1910 zweckmäßig, zwischen den Flächen Rührarme umlaufen zu lassen. Eine Hilfsfiltration am Auslaufkanal wird im DRP 250 882/1912 vorgeschlagen, während das DRP 252 577/1911 es für zweckmäßiger erachtet, Filterpressen und hydraulische Pressen miteinander zu kombinieren. Im DRP 277 322/1912 werden ringförmige oder vieleckige Rahmen beschrieben. Das DRP 287 318/1914 ist dadurch gekennzeichnet, daß es unter Anzeigen der Kuchenstärke selbsttätig nachpressen will. Die DRP 294 391 und 297 432, beide von 1916, beziehen sich auf einen Filterkuchenrost. Vom DRP 309 570/1917 wird eine um die Längsachse drehbare Filterpresse beansprucht. Verteilschnecken werden durch die DRP 314 520 und 319 500, beide von 1917, beansprucht. Ein Filtertuch mit Gitterstäben ist für das DRP 332 163/1920 kennzeichnend. Im DRP 339 403/1920 wird eine kontinuierliche Presse und im DRP 342 791/1920 eine Preßbackenkonstruktion vorgeschlagen. Lochblecheinsätze bilden den Inhalt des DRP 353 740/1920 und Kunstharzrahmen den des DRP 409 330/1921. Rollplatten bringt das DRP 459 043/1924 in Vorschlag. Das DRP 465 164/1925 beschreibt ein Schalenfilter und das DRP 501 079/1927 eine Presse mit übereinanderliegenden Rahmen und selbsttätiger Ausräumung. Heizplatten werden durch das DRP 590 710/1929 unter Schutz gestellt. Mit Filterfaserschichten arbeitet das DRP 605 378/1932 und mit Gitterrahmen das DRP 627 633/1933. Das DRP 670 917/1936 will die Pendelbewegungen an Filterpressen verhindern. Vom DRP 688 870/1936 werden Preßfilter für hochelastische Polymer-Produkte beschrieben. Eine hydraulische Betätigung bildet den Kern des DRP 708 818/1939. Das DRP 708 967/1939 arbeitet mit Stützrippen-Platten, das DRP 729 829/1937 mit dünnen Filterschichten und das DRP 736 526/1939 mit Stützgittern aus Flachstäben.

In Patentklasse 12 d 11 sind 27 DRP über Kohlefilter vereinigt, von denen DRP 2771/1878 über eine Vorrichtung zur gleichförmigen Erwärmung und DRP 315 467/1916 über Maßnahmen, um die Kohle oder Bleicherde durch Beimischungen aufzulockern, erwähnt seien.

Die von Patentgruppe 12 d 12/01 erfaßten DRP über keramische Filter und Filterkerzen sind mit 33 Einzelbeiträgen so spezieller Natur, daß hier nur DRP 11 810/1879 über Herstellung besonders poröser Zylinder und DRP 648 439/1934 über Filterkerzen benannt werden sollen. Zwischen den DRP 197 073/1907 und 648 439/1934 sind auf letz-

terem Gebiet weitere 10 Patente zu verzeichnen. Glasfrittenfilter haben die DRP 407769/1923 und 478560/1926 zum Gegenstand.

Von bewährten Konstruktionen auf dem Gebiete der Saugzellen- und Trommelfilter war schon in Teil I die Rede. In Patentklasse 12 d 15/02 sind nicht weniger als rund 150 einschlägige DRP vereinigt. Bereits das DRP 17086/1881 enthält die Beschreibung eines rotierenden Filters mit 2 Zylindern. Einfacher und der heutigen Form verwandter sind die Konstruktionsformen der DRP 43546/1887, 91710/1896 und 112016/1898. Erst in den DRP 112585/1899 und 131467/1901 begegnet uns ein Trommelfilter, das im wesentlichen der heutigen Form entspricht, aber tiefer im Trog liegt. Ein Zentrifugalfilter bildet den Inhalt des DRP 136477/1901, während sich die DRP 172254/1904 und 173101/1901 auf die endlose Sieb- bzw. Tuchbespannung beziehen. Das in den DRP 177764/1904 und 211063/1906 beschriebene Trommelfilter ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihm die Saugwirkung an der Stelle der Stoffabnahme ausgeschaltet wird. Im DRP 222054/1908 wird ein spiralförmiger Abstreifer vorgeschlagen. Das DRP 324866/1916 beschreibt eine Nutsche. Bespannung und Aufgabenvorrichtungen von Drehfiltern werden von den DRP 329058 und 333577, beide von 1918, beansprucht. Auf die schwierige kontinuierliche Auswaschung wird im DRP 337843 1920 eingegangen. Von allgemein wichtigen Patenten seien die DRP 579288/1930, 626170/1930, 664268/1935, 704408/1935, 703222/1938 und DRP 747396/1939 wenigstens genannt.

Von den in Patentklasse 12 d 18 (90 DRP) zusammengefaßten Beutelfiltern war auch bereits in Abschnitt I die Rede, so daß hier lediglich auf die besonders charakteristischen DRP 2513/1878 und 732135/1938 verwiesen sein mag.

Eine Sonderstellung nehmen die Filter für Öl, Kolloide oder zähe Flüssigkeiten ein (12 d 23). Während sich das DRP 9606/1879 nur auf eine Apparaturkombination bezieht, kann man aus DRP 245440/1910 die Lehre entnehmen, daß linsenförmige Filterelemente mit Radialrippen besonders geeignet sein sollen. Trichterförmige Filterkörper dienen gemäß DRP 245837/1910 zum Filtrieren von Kollodium, während im DRP 246780/1911 für Kunstseidespinnlösungen auswechselbare Filterflächen in Filterkästen empfohlen werden. Handelt es sich um das Filtrieren von Paraffin, so sind Streichvorrichtungen für die Filterkuchen nützlich (DRP 252791/1911). Pechfilter werden nach Angabe im DRP 273664/1913 mit Heizmantelkesseln und Drahtgazebespannung ausgerüstet. Für die Filtration von Harzen und Kopalen sind nach DRP 532968/1929 heizbare Führungsrahmen mit endlosen Filterbändern besonders brauchbar. An das DRP 600285/1932 über Filter mit Heizrosten schließen sich bis hin zum DRP 703223/1938 (Ölfilter) noch einige weitere an, so daß die Gesamtzahl der in Klasse 12 d 23 enthaltenen Patente insgesamt rund 65 beträgt.

Ultrafilterkonstruktionen finden sich in Klasse 12 d 28 (16 Patente). Das DRP 240356/1910 beschreibt Membran-Filter aus Kollodium. Das DRP 249123/1910 bezieht sich auf Filterkerzen mit kolloider Bekleidung, während das DRP 323185/1917 Membranfilter durch besondere Spannrahmen glätten will. Die DRP 329060 und 329117, beide von 1916, beziehen sich auf die Herstellung der bekannten Ultrafilter von Zsigmondy-Bachmann. Die Kolloidfilter nach DRP 334063/1920 und 342792/1917 bestehen aus Gelatine oder Viskose. Eine Schwammfilterkombination bildet den Inhalt des DRP 339977/1919, während sich das DRP 351084/1920 ein Molekular-Filter aus Edelmetall schützen läßt. Für das DRP 392349/1923 ist ein Ringraumzufluß kennzeichnend. Vom DRP 409192/1923 wird poröskeramisches Material als Filter beansprucht. Die Ultrafilter gemäß DRP 462038/1923 sind mit Gewebeeinlagen ausgestattet. Die alkalibeständigen Ultrafilter des DRP 542063/1930 bestehen aus Zelluloseestern, während das DRP 585947 vom gleichen Jahr freie Metallpulver für denselben Zweck verwendet. Mit Häuten aus Zellulosederivaten, in die Löcher mittels Kathodenstrahlen eingebrannt werden, arbeiten die DRP 712434 und 726710, beide von 1938, sowie DRP 732085/1940.

Die Patentklasse 12 d 29/01 bezieht sich auf Filter mit Anwendung von Elektrizität. Im DRP 451112/1888 werden Maßnahmen geschildert, um die Filtration durch eine vorhergegangene Elektrolytreinigung zu erleichtern. Das DRP 65846/1890 leitet Ströme durch Wasser, das sich in offenen Filteranlagen befindet. Auch das DRP 122018/1900 unterstützt die Wasserfiltration durch Anwendung von Elektroden. Das DRP 338280/1914 verwendet kapillare Kunststeine, die von Strom durchflossen werden. Die DRP 626922/1930 und 628205/1933 halten die Emulsionstemperatur durch pulsierende elektrische Ströme aufrecht. Gemäß DRP 688135/1937 wird die Trennung von Ölemulsionen durch Stöße von Gleichstrom bewirkt, der von Wechselstrom überlagert wird. Im DRP 737675/1936 wird die Elektrofiltration nicht-leitender Flüssigkeiten im Gleichspannungsfeld von Elektrofiltern beschrieben. Die in Klasse 12 d 29/10 vereinigten zwei Patente über Elektroultrafiltration schildern im DRP 513861/1928 Geräte aus porösem keramischem Material und im DRP 647289/1925 die Entfernung von Elektrolyten aus Kolloidlösungen und Gallerten.

Die Klasse 12 b d 30 umfaßt einige Patente über Maßnahmen zur Unterstützung von Filtrationen. So finden sich im DRP 241622/1910 Kontrollinstrumente, die der Beobachtung des Filtrationsvorganges dienen. Im DRP 354077/1919 ist ein Verfahren zur Schlammentwässerung enthalten, das eine Nutsche mit Wasserstrahlapparaten im Filtratstrom kombiniert. Das DRP 419284/1923 hält es bei absatzweisem Filtrieren für nützlich, Luftstrom unter den Filterboden einzublasen. Die Vakuumfiltration soll nach DRP 462348/1924 durch zeitweises Abziehen störender Flüssigkeitsdämpfe beschleunigt werden. Das DRP 465615/1924 bezieht sich auf eine Hintereinanderschaltung von Zellenfiltern und das DRP 593623/1931 auf eine selbsttätige Steuerung von Filterkörpern. Eine Kombination von Haupt-Filtern und Rest-Filtern wird im DRP 640555/1932 beansprucht. Beim Betrieb von Filtern soll es nach Angaben im DRP 672410/1934 zweckmäßig sein, Druckschwankungsstöße auf den Filterkuchen auszuüben. Das DRP 710703/1937 stellt besondere Ausscheidungsgefäße für die Trübe unter Schutz, und das DRP 719738 vom gleichen Jahr beschreibt ein Verfahren zur Schlammentwässerung auf Preßfiltern mit vorheriger Siebung und Klassierung.

b) Auslandspatente der letzten Jahre.

Das FP 941086/1947 bezieht sich auf ein Ölfilter mit austauschbaren Einzelelementen, das FP

941 094/1947 auf Zellulosefiltermaterial und das FP 942 927/1947 auf Holzwolle als Ölfilter. Im FP 943 862/1947 werden Filter aus geschichteten Platten beschrieben. Das FP 949 200/1947 erstreckt sich auf Filterplatten, die von einem Waschflüssigkeitsstrom von unten nach oben durchflossen werden, während das FP 952 902/1949 Diaphragma-Filter betrifft. Ein Trommelfilter mit besonderen Unterstützungen für die Bespannung bildet den Inhalt des FP 955 460/1947. Bei der Ölfiltration ist es nach FP 953 279/1947 nützlich, sich eines Filterkorbes mit schraubenförmigen Nuten zu bedienen, in denen Metallfäden liegen. Gemäß FP 955 915/1947 bedient man sich eines Messingkorbes mit Baumwollfasern. Während die FP 917 665/1945 und 919 340 vom gleichen Jahr nur allgemeinen Inhalts sind, sind die FP 923 541 und 923 542, beide von 1946, insofern interessant, als sie auf Trommeldrehfiltern Aktivkohle oder Infusorienerde als Filterhilfsmittel verwenden wollen. Im FP 927 442/1946 wird die Teilung des Waschvorganges auf Trommelfiltern näher beschrieben.

Ein nach AP 2 442 234/1944 gebautes Ölfilter umfaßt schnell umlaufende Filterzylinder, die die Fliehkraft weitgehend ausnutzen. Das AP 2 445 287/1944 verwendet körniges Filtermaterial in einem Kiesbett mit Ringscheibenunterteilung. Auch das AP 2 447 797/1943 bezieht sich auf Ringscheibenausstattung von Randfiltern. Nach Angabe im AP 2 435 201/1945 wird die Filterreinigung durch besondere Aufschlämmrohre unterstützt. Das AP 2 449 902/1945 erstreckt sich auf die Unterteilung von Trommelfiltern in Kammersegmente. Vom AP 2 460 084/1944 wird ein Schlauchfilter mit inneren Spiralfedern speziell für die Filtration von Harzen, Pentosen usw. beansprucht. Die Anwendung von nicht rostendem Stahlgewebe bei Feinfiltern ist nach AP 2 458 189/1947 zweckmäßig. Ein Scheibenfilter bildet den Inhalt des AP 2 460 280/1943 und ein Glasfiltereinsatz den des AP 2 465 434/1947. Die Verstopfung durch Kolloidteile in Mineralschlämmen soll sich auf Scheiben- oder Trommelfiltern durch Zusatz von substituierten Glyoxalidinen (0,9 kg/t) verhüten lassen, wie in den AP 2 509 260 und 2 509 261, beide von 1946, näher ausgeführt wird. Im Schwed. P. 124 147/1947 wird die Kontaktüberwachung von Wasserfiltern näher beschrieben und im Kan. P. 462 797/1942 ein Drehfilter geschildert, das getrennte Wasch- und Trokkenräume umfaßt.

III. Verschiedenes

a) Theorie. W. F. Ruth (Ind. Eng. Chem. **38**, 564, 1946) macht für Unstimmigkeiten zwischen der Gleichung von Kozeny und den praktischen Filtrationsergebnissen hauptsächlich den toten Raum im Filter verantwortlich und bezeichnet die auftretenden Erscheinungen als ein elektrokinetisches Phänomen. Von W. M. Borischanski (russ., Kessel- und Turbinenbau **1948**, Nr. 1, 5—6) werden experimentelle Daten zur Filtration durch Schüttgut beigesteuert. In der Übergangszone zwischen laminarer und turbulenter Strömung hängt danach der Widerstand nur wenig von der Porosität ab. F. A. Friedel (Chem.-Ing.-Technik **21**, 382, 1949) bespricht die Theorie der Filtration von Flüssigkeiten im Zusammenhang und würdigt dabei insbesondere die Einflüsse der Wasserbenetzbarkeit, der grenzflächenaktiven Erscheinungen, der Filterhilfsmittel, der fortlaufenden Anschwemmung, sowie der Überlagerung von Sieb- und Grenzflächenwirkung. H. Miessner (Chem.-Ing.-Technik **21**, 409, 1949) geht in seinem Beitrag über die Filtration von Feststoff-Flüssigkeitsgemischen auf einige Rechnungsgrundlagen ein und gibt einen guten Überblick über Filtermittel und Filterleistungen.

b) Technik. Zusammenfassende Berichte rühren von F. O. Walter Meyer (Technik **1**, 97, 1946) und von S. A. Miller (Ind. Eng. Chem. **39**, 5, 31, 1947; **40**, 25, 1948) her. A. G. Bogdantschenko (russ., Betriebslab. **14**, 119, 1948) schildert die Maßnahmen zur Quarzsandvorbereitung für Sandfilter, während sich K. S. Meyer (Ind. Chemist chem. Manufacturer **25**, 5, 1949) über betriebliche Einzelheiten der industriellen Filtration verbreitet.

Ein Beitrag von J. Alibert (Chim. et Ind. **58**, 341, 1947) bezieht sich auf Filtergewebe aus endlosen Zellulose- oder synthetischen Fäden. Die Filtration durch Sinterglas wird in Chem. Age **59**, 526 (1948), näher behandelt. Über die Verwendung von Austauschharzen liegt eine ganze Reihe von Beiträgen vor, von denen hier nur diejenigen in Ind. Eng. Chem. **41**, 1265, 1269 (1949), erwähnt seien. Der Filtration von Lacken widmet C. Salvi (Ind. Vernice **4**, 50, 1950) zusammenfassende Ausführungen. Die Bedeutung der Anschwemmfilter für die Industrie der USA wird von R. Claude (Chim. et Ind. **64**, 48, 1950) im Zusammenhang geschildert.

Bücherbesprechungen

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. Von G. Jander-Greifswald und H. Wendt-Berlin. XII, 450 Seiten mit 50 Abb. (Leipzig 1950, Verlag S. Hirzel). Preis geb. DM 12,30.

Das Buch wendet sich vor allem an Studierende der naturwissenschaftlichen Fächer und Lehramtsanwärter, denen es nicht nur die Einführung in die anorganische Chemie und die qualitative Analyse geben soll, sondern auch einen Überblick über die quantitative chemische Arbeitsmethodik. Rund 280 der 422 Textseiten bringen den etwas gekürzten präparativen und qualitativ-analytischen Inhalt des bekannten und weitverbreiteten Lehrbuches für das anorganisch-chemische Praktikum der gleichen Verfasser. Der Rest von 140 Seiten entfällt auf Arbeitsanweisungen und Übungsbeispiele aus der quantitativen Analyse, wobei neben Gravimetrie und Maßanalyse auch elektrolytische Methoden und die Gasanalyse einschl. der gasvolumetrischen Methoden Berücksichtigung finden. Hierbei ist es notwendig, gerade dem Nichtchemiker weniger eine Vielzahl von Methoden als vielmehr eine Anleitung zur kritisch-wissenschaftlichen Beurteilung quantitativ-chemischer Arbeiten zu geben. Dies geschieht

im vorliegenden Buch z. B. bei der Besprechung der Titrierfehler, aber auch die anderen Fehlerquellen quantitativer Arbeiten sollten in gleicher Weise behandelt werden. Nützlich wären auch sonst möglichst viel quantitative Angaben, etwa über die Wirksamkeit von Trockenmitteln, weil diese Zahlen für den Naturwissenschaftler ganz allgemein von Bedeutung sind. Wenn aber quantitative Angaben gemacht werden, dann müssen diese in einem Anfängerlehrbuch unbedingt richtig sein. Leider ist in der Tabelle der Löslichkeitsprodukte die noch im Liter gelöste Menge der schwerlöslichen Stoffe bei allen nichtbinären Elektrolyten falsch berechnet und außerdem beim Aluminiumhydroxyd ein ganz offensichtlich um Zehnerpotenzen zu großer Wert zu Grunde gelegt worden.

C. Mahr (Marburg/L.)

Analytische Chemie I und II. Von J. Hoppe-München. (Sammlung Göschen, Bd. 247, 248). 5. Aufl. 135 u. 166 Seiten (Berlin 1950, Verlag Walter Gruyter & Co.). Preis je Band brosch. DM 2,40.

Das erste dieser Göschenbändchen enthält über die Reaktionen der einzelnen Elemente ein umfangreiches Tatsachenmaterial, das allerdings durch gedrängte und verhältnismäßig wenig gegliederte Darstellung recht unübersichtlich geworden ist. Dieser Teil ist daher für den Anfänger zur Einführung in die analytische Chemie wenig geeignet. Der zweite Band schildert den Gang der qualitativen Analyse. Beide Bändchen beschränken sich auf die üblichen Elemente der Schulanalyse, verwenden veraltete Nomenklatur und enthalten Angaben, die nicht immer dem jetzigen Stand der Kenntnisse entsprechen.

C. Mahr (Marburg/L.)

Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken. Von E. Jänecke-Heidelberg, 122 Seiten mit 82 Abb. u. 18 Tab., Verlag Chemie, GmbH. (Weinheim/Bgstr. 1950), Preis: Ganzl. DM 12,50.

Das Buch bringt Anschauungsmaterial aus der Phasenlehre, etwa wie eine kürzere und etwas modernisierte Form des bekannten Findlayschen Buches. Auf knappem Raum ist verhältnismäßig viel Material zusammengetragen. Manchmal würde man sich wünschen, daß die im Titel besonders hervorgehobenen Zustände bei extremen Bedingungen ausführlicher und tiefergehend behandelt wären. Die reichen Erfahrungen des Verfassers auf dem Gebiet der Phasenlehre kommen zweifellos der Darstellung zu gute.

W. Jost (Marburg/L.)

Chemical Thermodynamics (Chemische Thermodynamik). Von F. D. Rossini-New York (New York 1950, John Wiley & Sons, Inc.), XX, 514 Seiten mit mehr. Abb., Preis: geb. $ 6.00.

Wenn man bei der neu erschienenen Thermodynamik von Rossini einen Vergleich ziehen darf, so wohl den mit dem jetzt 27 Jahre alten Buch von Lewis und Randall. Dem großen amerikanischen Thermodynamiker G. N. Lewis ist auch das Buch gewidmet.

Der Autor hat sich seit Jahren einen Namen gemacht als führender Thermodynamiker, am Bureau of Standards in Washington, jetzt am Carnegie Institute of Technology. Man durfte aus seiner Feder ein Buch erwarten, das überall den praktischen Thermodynamiker erkennen läßt, erfahren nicht nur in der Meßtechnik, sondern ebenso in der Auswertung thermodynamischer Messungen und in deren systematischer Darstellung (das Literaturverzeichnis umfaßt 150 Publikationen des Verfassers, darunter eine Monographie „Thermochemistry", aus dem Jahre 1936).

Wenn man unter der reichhaltig zitierten Literatur die Namen Defay, Prigogine, Schottky, Ulich und Wagner nicht findet, so zeigt dies wohl, daß der Verfasser weniger darauf aus war, grundsätzliche Fragen der Thermodynamik in den Vordergrund zu stellen, als vielmehr eine saubere Darstellung auf bewährten Bahnen zu geben, unter Verarbeitung eines sehr reichhaltigen Materials aus allen möglichen Gebieten. So werden z. B. Gleichgewichtskriterien nur kurz, Stabilitätskriterien gar nicht besprochen, dafür findet man in reichem Maße das, was man in der Praxis wirklich braucht. In dieser Beziehung ist das Buch wohl mit keiner deutschsprachigen Thermodynamik zu vergleichen, es sei denn mit der nicht mehr modernen Übersetzung von „Lewis-Randall".

Von nicht alltäglichen Problemen, die man behandelt findet, seien u. a. erwähnt: Gravitationsfeld, Zentrifugalkraft, Magnetisches Feld, Elastizität, Gleichgewichte bei Isomerisierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, Toluolsynthese, Isooktansynthese, Butadien und Styrol für synthetischen Kautschuk, Reinheitsbestimmungen aus Gefrierpunktmessungen, Fraktioniervorgänge.

Der Ref. möchte vermuten, daß diese Thermodynamik nicht nur in Darstellung, Methode und Nomenklatur eine Nachfolgerin von „Lewis-Randall" ist, sondern auch die weite Verbreitung jenes Buches finden wird, nützlich für jeden, der sich tiefer in die Thermodynamik einarbeiten will, unentbehrlich für alle, die Fragen der praktischen Thermodynamik bearbeiten.

W. Jost (Marburg/L.)

Quirlende elektrische Felder. Von F. Emde-Stuttgart. (Sammlung Vieweg, Heft 121). VII, 118 Seiten mit 41 Abb. (Braunschweig 1949, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag). Preis brosch. DM 8,80.

Die mathematischen Formulierungen zur Darstellung elektrostatischer Felder sind dem Praktiker aus der Hochspannungstechnik gut geläufig. Eine geschlossene Darstellung der Wirbelfelder, wie sie bei der Induktion und auch sonst in der Niederspannungstechnik die maßgebende Rolle spielen, fehlt noch. Das Wort Wirbel als Bezeichnung des Rotors des elektr. Feldvektors lehnt E. ab und verwendet statt dessen aus durchaus plausiblen didaktischen Gründen die Bezeichnung Quirl. — Es werden also Induktion, die Verhältnisse im Eisenblechpaket (Trafo), Ströme und Wechselströme in Metallen, induzierte EMK berechnet, zunächst im ruhenden Feld. Der 2. Hauptabschnitt behandelt den bewegten Körper, auch umstrittene Fälle wie die unipolare Induktion. Der letzte Abschnitt betrifft Kraftliniengeometrie bis zur allgemeinsten Darstellung. — Leider, doch ist dies verständlich, da die Darstellung in 1. Linie für den Praktiker gedacht ist, fallen Betrachtungen über Bewegungen isolierender Stoffe aus dem Rahmen des Buches heraus, ebenso wie die aus anderen Darstellungen genügend bekannten elektromagnetischen Wellen und damit zusammenhängende Phänomene.

An mathematischen Anforderungen wird neben Differential- und Integral-Rechnung im wesentlichen Vektorrechnung gestellt. Das Buch ist eine mit sehr vielen und klaren Beispielen versehene sehr klare Einführung in die Theorie, eben der quirlenden Felder. F. H. Müller (Marburg/L.)

Das Zweistoffsystem Gas-Metall. Von A. Nikuradse und R. Ulbrich-München. 160 Seiten mit 82 Abb. (München 1950, R. Oldenbourg). Preis brosch. DM 16,—.

Nach einer kurzen Einleitung werden zunächst die intermolekularen Kräfte abgehandelt. Es folgt dann ein Kapitel über Gasadsorption — unter Verzicht auf die Thermodynamik —, in welchem die Darstellung der Elektronentheorie der Metalle und der Kontaktpotentiale einen breiten Raum einnimmt. Der nächste Abschnitt behandelt die Lösung und die Diffusion von Gasen in Metallen. Auf den letzten Seiten des Buches werden schließlich eigene Versuche über den Durchgang von Wasserstoff durch eine Eisenkathode unter dem Einfluß einer Glimmentladung dargestellt.

Das Literaturverzeichnis, welches rund 350 Autorennamen enthält, scheint dem Referenten recht brauchbar zu sein. Im übrigen ist die Darstellung mit einer geradezu überwältigenden Fülle von Irrtümern und sinnentstellenden Druckfehlern gespickt, die selbst auf dem beigelegten Berichtigungsblatt nicht fehlen. Dadurch verliert der Leser sehr bald jedes Vertrauen zu den angegebenen Gleichungen. Wenn er weiter etwa auf S. 14 erfährt, daß die Oberflächenspannung senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit wirkt, oder ihm auf S. 69 klarzumachen versucht wird, daß nach der Sommerfeldschen Elektronentheorie der Metalle „bei $T = 0^0$ K alle Elektronen die gleiche Energie W haben", ist es ihm wohl nicht zu verübeln, wenn ihn die im Elektronen- und Ionenforschungsinstitut der Technischen Hochschule München geltende Physik etwas ungewohnt anmutet.

K. Neumann (Gießen)

High Polymer Chemistry (Chemie der Hochpolymeren). Von W. S. Spenn. 487 Seiten. (London 1949, Chapmann & Hall, Ltd.).

Seit wir mit Ende des Krieges und speziell nach der Währungsreform allmählich wieder mit den ausländischen Veröffentlichungen in der Wissenschaft bekannt werden, sehen wir nun, wie außerordentlich umfangreich in den angloamerikanischen Ländern die Literatur in praktisch allen wissenschaftlichen Sparten ist. Selbst die publizistische Tätigkeit auf dem Gebiete der makromolekularen Stoffe ist dort ganz außerordentlich rege. Tatsächlich können der Aufschwung der hochmolekularen Chemie und Physik sowie die industrielle und damit wissenschaftliche Bedeutung der makromolekularen Stoffe durch nichts besser unterstrichen werden als durch die zahlreichen Veröffentlichungen gerade auf diesem Gebiet.

Auch das hier zur Diskussion stehende Buch von W. S. Spenn ist nach Ansicht des Ref. eine erfreuliche Publikation in dieser Fülle. Schon in seinem Vorwort zeigt der Autor, daß er grundsätzliche Mängel der Kunststoffliteratur richtig erkannt hat. Er macht nämlich darauf aufmerksam, daß der überwiegende Teil der Bücher über Polymerisate und Polykondensate sich hauptsächlich mit der bei allen diesen Körpern vornehmlich in Erscheinung tretenden Eigenschaft der Plastizität beschäftigt, während es sehr viel weniger Veröffentlichungen gibt, die die Chemie der makromolekularen Stoffe behandeln, was in der Tat ein großer Mangel ist und nur zu leicht dazu verleiten kann, angesichts der vielen physikalischen und physikalisch-chemischen Veröffentlichungen über hochmolekulare Verbindungen die vielerlei chemischen Einzeltatsachen zu vernachlässigen und in formalen Übersichten und Überblicken, wie sie auch gerne auf Tagungen geboten werden, untergehen zu lassen. Das Buch will hier Abhilfe schaffen und dazu beitragen, daß auch die Physiker mit den Gedankengängen der Chemiker vertraut werden, da eine Zusammenarbeit beider auf diesem Gebiete besonders bedeutungsvoll ist.

In dem Bestreben, den chemischen Sachverhalt jeweils in den Vordergrund zu stellen, werden physikalische Methoden, die in der makromolekularen Forschung eine Rolle spielen, nur kurz behandelt, wobei mathematische Fassungen der diskutierten Gesetzmäßigkeiten auf ein Minimum beschränkt bleiben. Nun macht das Buch aber auch nicht den Anspruch, die Chemie der Polymerisate und Polykondensate erschöpfend darzustellen; vielmehr wird im Vorwort darauf hingewiesen, daß es gewissermaßen eine Einführung in die Chemie der hochmolekularen Verbindungen sein soll und sich als solches sowohl an den Studierenden als auch den Chemiker, der sich erstmalig mit der Materie vertraut machen möchte, wendet. Tatsächlich ist in dem Buch in kurzer und knapper Darstellung sehr viel chemisches Tatsachenmaterial auf relativ engem Raum verarbeitet. Der Kenner wird mit dem Buch — da es sich Beschränkungen auferlegt — natürlich nicht immer voll zufrieden sein und z. B. die Ausführungen über die Vulkanisation des Kautschuks, seinen Abbau durch Sauerstoff, die Darstellung der Polyester- und Polyamidchemie oder die Schilderung der Viskosereifung als nicht eingehend genug beurteilen; er wird jedoch nicht umhin können festzustellen, daß doch das Wesentliche immer herausgearbeitet ist und zahlreiche Literaturangaben am Schluß der einzelnen Abschnitte zu einem vertieften Studium anregen.

Das Buch sollte gerne gelesen werden, zumal sich die Begabung englischer und amerikanischer Autoren, wissenschaftliche Ergebnisse und Probleme geschickt und klar darstellen zu können, auch in diesem Buche wieder deutlich zeigt.

W. Scheele (Hannover)

The Systematic Identification of Organic Compounds. (Die systematische Identifizierung organischer Verbindungen). Von R. L. Shriner und R. C. Fuson-Iowa, USA. 370 Seiten mit mehr. Abb. (New York 1948, John Wiley & Sons, Inc.). Preis geb. $ 4,60.

Das vorliegende Buch gibt eine wertvolle und recht vollständige Anleitung zur systematischen Identifizierung organischer Verbindungen. Neben den üblichen Methoden der Identifizierung, insbesondere Schmelzpunkt und Siedepunkt, ist besonders Wert auf die Löslichkeit als Mittel zur Erkennung gelegt worden. Ein besonderes Kapitel (25 Seiten) gibt eine systematische Übersicht über die Löslichkeit typischer Verbindungen, die ein wertvolles weiteres Hilfsmittel zur Bestimmung organischer Substanzen bildet.

Durch Beschreibung von Übungsbeispielen und Fragen am Schluß einzelner Kapitel erweist sich das Buch als besonders wertvoll für den Unterricht bzw. für das Selbststudium des Studenten. Eine große Anzahl von Tabellen organischer Substanzen (mit Angaben über Schmelzpunkt, Siedepunkt, spez. Gewicht und Löslichkeiten) erleichtert die Arbeit,

ebenso eine Reihe von Abbildungen der einfachsten Apparate zur Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt u. a.

Das Buch ist offenbar aus einer reichen Laboratoriumserfahrung heraus geschrieben und wird seinen Zweck sowohl für den Unterricht älterer Studenten wie als Hilfsbuch auch für den erfahrenen Chemiker sehr gut erfüllen.

B. Helferich (Bonn)

Handbook of Plastics (Handbuch der Plastischen Massen). Von H. R. Simonds, A. J. Weith und M. H. Bigelow. 2. Aufl., XXIV, 1511 S., mit zahlreich. Tab. und Illustr. (New York 1949, Van Nostrand Comp., Inc.). Preis geb. $ 25,—.

Ein Handbuch, dessen vielseitigen Inhalt man in kurzen Worten nicht wiedergeben kann. Die 2. Auflage wurde weitgehend umgeschrieben und erweitert, um die rasche Entwicklung und die Umsetzung von Laborerfahrung in die Praxis zu erfassen. Ein Buch, an dem zahlreiche Mitarbeiter beteiligt sind, und das in engster Zusammenarbeit mit führenden Leuten amerikanischer Industrie gefördert wurde. Ein Buch, das vor allem den in der Kunststoff-Industrie Arbeitenden zur allgemeinen Orientierung und zum speziellen Nachschlagen dienen soll. Man findet Angaben über die gesamte Industrie der USA auf diesem Gebiet, über ihre Produkte, Tabellen über die Eigenschaften im allgemeinen, über die Zuprodukte, Füllstoffe und Weichmacher, eine Charakterisierung der verschiedenen plastischen Stoffe, eine Übersicht über Fasern, Naturharze, Klebstoffe, Verarbeitungsmethoden, Fabrikausrüstung und -Planung, Analysenmethoden, Anwendungen, Patente, Handelsbezeichnungen und Charakterisierung der Produkte der gesamten übrigen Welt. Und alle diese Mannigfaltigkeit wird durch entsprechende Register auch zum raschen Nachschlagen gut zugänglich gemacht.

Es ist ein Buch, das nicht nur dem Industriefachmann sondern auch dem, der sich mit plastischen Massen rein wissenschaftlich beschäftigt, zur Information über Möglichkeiten gute Dienste leisten mag.

F. H. Müller (Marburg/L.)

The Properties of Asphaltic Bitumen. (Die Eigenschaften der Asphalt-Bitumen). Von J. Ph. Pfeiffer. Amsterdam. XVI, 285 Seiten mit 59 Abb. und 84 Tafeln. (Amsterdam 1950, Elsevier Publishing Company, Inc.). Preis geb. hfl. 22,75.

Diese Monographie J. Ph. Pfeiffers über die Asphalt-Bitumen stützt sich insbesondere auf von ihm und seinen Mitarbeitern H. Eilers, J. W. A. Labout, R. N. J. Saal, M. C. Siegmann und H. W. Slotboom im Koninklijke-Shell-Laboratorium Amsterdam erarbeiteten Forschungsergebnisse. Als Zusammenfassung einer fast 20-jährigen „team-work" enthält das Buch wertvolle Beiträge zur Vertiefung der Kenntnis dieser Stoffe als kolloidchemische Systeme. Es befaßt sich nur mit den Asphalten und Asphaltbitumen, die als hochpolymere Produkte aus den Erdölen erhalten werden, und so unterscheidet es sich grundsätzlich von der bekannten Encyklopädie Abrahams „Asphalte und verwandte Stoffe".

Durch Betrachtung der (an sich chemisch trägen) wasserfreien Asphalt-Bitumen (As.-B.) als Sole und Gele auf Grund ihres physikalisch-chemischen Verhaltens, insbesondere infolge ihrer rheologischen Eigenschaften, erklären sich die Versuchsergebnisse, und das bisherige empirische Arbeiten auf dem Gebiet der Asphalte wird auf eine wissenschaftliche Basis gestellt. Im wesentlichen bestehen die As.-B. aus Asphaltenen und Maltenen. Carbene sind nur in zu vernachlässigender Menge vorhanden. Es wurde gefunden, daß kolloiddisperse Systeme vorliegen, in denen die „disperse Phase" nicht allein durch die Asphaltene sondern durch einen Komplex aus Asphaltenen mit hochmolekularen aromatischen Bestandteilen der Maltene gebildet wird. Diese Komplexe werden als „Mizellen" (nach von Nägeli) bezeichnet. Die „kontinuierliche Phase" (das Dispersionsmittel) enthält niedrigermolekulare Bestandteile der Maltene und wird „intermizellare Phase" genannt. Nach den rheologischen Eigenschaften können die As.-B. in 3 Gruppen unterteilt werden: 1. Bitumen, die sich wie Newtonsche Flüssigkeiten verhalten, 2. Elastische Sole und 3. Elastische Gele.

Nach einer kurzen Einleitung seitens des Herausgebers J. Ph. Pfeiffer über Definition, Nomenklatur, chemische Zusammensetzung, Kolloid-Struktur und rheologische Eigenschaften der As.-B. (12 Seiten) schrieb J. W. Labout unter dem Titel „Konstitution der As.-B." das 1. Kapitel über die kolloiden Eigenschaften der Asphaltene, über die Beziehung zwischen Asphaltenen und Mizellen, über das Gleichgewicht „Mizellen-intermizellare Phase", über die Faktoren, welche den Sol-Gel-Zustand beherrschen, und über den Zusammenhang zwischen den elastischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der As.-B. (S. 13—48). Die nächsten 2 Kapitel (S. 49—108), von R. N. J. Saal, erörtern den Einfluß von Temperatur und Druck auf die rheologischen Eigenschaften der 3 Gruppen As.-B. und die Grenzflächenphänomene, die thermischen Eigenschaften (spez. Wärme, Wärmeleitfähigkeit), das elektrische Verhalten (Leitfähigkeit, dielektrisches Verhalten, insbes. deren Beziehung zur Zusammensetzung der As.-B.), Lösungsvermögen, Permeabilität, Löslichkeit usw. Die Reaktionsfähigkeit der As.-B. gegenüber Sauerstoff, Schwefel und Halogenen bei höherer Temperatur und die Einwirkung von anorganischen und organischen Säuren und von Alkali wird von J. W. Labout beschrieben (S. 109 bis 120). Über die fabrikatorische Herstellung der As.-B. berichtet M. C. Siegmann (S. 126 bis 154): a) Konzentrationsmethoden, b) „Blasen", c) Einwirkung von Schwefel, d) Chlorierung e) andere chemische Reaktionen; dazu Mischungen verschiedener As.-B. und das „Fluxen" geblasener As.-B. mit Ölen verschiedener Zusammensetzung. Die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Kennzahlen (Eindringungstiefe, Erweichungspunkt, Viskosität, Brechpunkt usw.) werden von M. C. Siegmann (S. 155 bis 188) beschrieben. Der gleiche Autor behandelt (S. 189 bis 198) den Einfluß der Konzentration und der Natur des Bitumens einerseits und den der Art des Lösungsmittels anderseits auf die Viskosität der sog. „cutback"-Asphalte, hierauf (S. 199 bis 230) H. Eilers die Herstellung bituminöser Emulsionen, deren rheologische Eigenschaften und die Faktoren zur Stabilisierung der Emulsionen. Das Schlußkapitel (S. 231 bis 272) von H. W. Slotboom diskutiert sehr eingehend die Folgerungen, die sich aus den Versuchsergebnissen über die Eigenschaften der As.-B. für die vielfältigen technischen Anwendungen dieser Stoffe ergeben. — Es wäre wünschenswert, wenn dieses ausgezeichnete Werk in einer deutschen Übersetzung allen an Asphaltbitumen interessierten Kreisen zugänglich gemacht würde.

R. Walter (Buer)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Rohrback, G. H. und G. H. Cady, **Oberflächenspannungen und Brechungsindices der Perfluorpentane.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1938, 1949).

Für die Prüfung und Erweiterung von Ansätzen in der Theorie der Flüssigkeiten ist das Studium der physikalischen Eigenschaften von Fluorkohlenwasserstoffen von großer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung in der systematischen Untersuchung von physikalischen Eigenschaften der Perfluorpentane dar. Brechungsindices wurden bei 15° C über einen weiten Wellenlängenbereich für n—C_5F_{12}, Iso—C_5F_{12}, Zyklo—C_5F_{12}, n—C_5HF_{11} und Zyklo—C_5HF_9 gemessen. Es ergaben sich auffallend niedrige Werte für die Brechungsindizes und die Dispersion. Für die Perfluorpentane und n—C_7F_{16} wurde die Oberflächenspannung in dem Temperaturbereich zwischen 0 und 40° C bestimmt. Für n—C_5F_{12} ergibt sich ein überraschend niedriger Wert.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Förster, Th.-Göttingen, **Fluoreszenzspektrum und Wasserstoffionenkonzentration.** (Naturwiss. **36**, 186, 1949).

Berichtet wird von Beispielen einer mit wechselnder p_H einhergehenden Veränderung der Fluoreszenzfarbe. Die auch reaktionskinetisch bemerkenswerte Deutung nimmt in den zum Fluoreszieren angeregten Molekelzuständen protolytische Gleichgewichte an, die von solchen nicht-angeregter Zustände abweichen, so daß in bestimmten p_H-Gebieten verschiedene prototrope Molekelformen vorliegen, von denen eine für das Absorptions-, die andere für das Fluoreszenzspektrum wichtig ist; aus energetischen Überlegungen folgt, daß beim Durchlaufen der p_H-Skala eine solche Spektrenveränderung zu längeren Wellen nacheinander in Fluoreszenz und dann in Absorption stattfinden muß.

Pfeiffer (Bremen)

c) Mineralogie

Karšulin, M., A. Tomić und A. Lahodny-Zagreb, **Studien über Bauxite.** (Bull. intern. Acad. Yugoslave Sci., Classe Sci. Math. Nat. **276**, 1949).

Durch thermische, differentialthermische und röntgenographische Analyse konnte festgestellt werden, daß die Kieselsäure in verschiedenen Bauxiten in der Form hydratisierter Aluminosilikate gebunden ist. Auf Grund chemischer Analysen und der erwähnten physikalisch-chemischen Untersuchungen ist die Berechnung des Prozentsatzes des Böhmites und des Kaolinites im Bauxit ermöglicht. Auf diese Weise wurden weiße Bauxite aus Lika und Montenegro analysiert und die Struktur röntgenographisch nach Debye-Scherrer bestätigt. Die Differentialthermische Analyse könnte man für das Studium des Kaolinit-Entstehung-Prozesses in den Bauxiten verwenden.

E. Matijević (Zagreb)

d) Organische Chemie

Kindler, K., E. Schärfe und P. Herwick-Hamburg, **Über die Abstimmung von Palladium durch minimale Mengen von Säuren und Basen bei Hydrierungen aliphatisch-aromatischer Ketone.** (Liebigs Ann. Chem. **565**, 51, 1949).

Bei Hydrierungen von Aryl-alphyl-Ketonen (und vermutlich auch von anderen Verbindungen) in Gegenwart von Palladiummohr läßt sich die Aktivität des Katalysators durch eine Behandlung vor der Hydrierung mit verdünnter Säure (Schwefelsäure) erheblich steigern. Dies beruht vermutlich auf der Bindung minimaler Mengen Schwefelsäure, die durch Schütteln mit Wasser unter Aktivitätsverlust wieder abgespalten werden können. Noch stärker inaktivierend wirken verdünnte Laugen (Natriumhydroxyd, organische Basen wie Tetrahydrochinolin, Piperidin), und zwar auch dann, wenn der aktivierte Katalysator schon vor der Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre (nicht in Luft) mit der Lauge behandelt wird. — Der inaktivierte Katalysator gestattet die glatte Hydrierung von Azetophenon zu α-Phenyl-äthylalkohol, während mit hochaktivem Palladiummohr die Hydrierung, auch bei rechtzeitigem Abbruch, teilweise zu weit geht. — Orientierende Versuche machen ein ähnliches Verhalten bei anderen Katalysatoren, z. B. Platin, wahrscheinlich.

F. Bergmann (Frankfurt/M.-Höchst)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Bersin, Th. und I. Loheyde-Marburg, **Über die Austausch-Adsorptionen in nicht-wäßrigen Lösungen, III. Steroidhormone.** (Z. Naturforsch. **4b**, 195, 1949).

Die Photometrie der Austauschadsorptionen von Ketonen vorwiegend der Steroidreihe in benzolischer Lösung an Dimethylaminoazobenzol-Bolusadsorbaten läßt Einflüsse der Konstitution mannigfacher Art sowie Beziehungen zu früher untersuchter Austauschadsorption von N-Basen an gleichem Adsorbat erkennen.

Pfeiffer (Bremen)

Težak, B.-Zagreb, **Kopräzipitation und die Beziehung zwischen der Adsorption, Okklusion und Bildung der Mischkristalle.** (Arhiv. kem. **20**, 16, 1948). (Original englisch).

Da die realen Kristalle in Mehrzahl Agglomerate sind, wurde der Einfluß der adsorbierten Ionen an der Oberfläche der Primärpartikeln auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Um die Prozesse der Adsorption, Okklusion und Bildung der Mischkristalle besser darstellen zu können, wurde eine allgemeine Dispersitätsfunktion für interkristalline Grenzerscheinungen entwickelt, an der gezeigt werden konnte, daß die Bildung der Kristalle des „zweidimensionalen Typus" in analoger Weise wie die Okklusionserscheinungen verläuft. Diese Feststellung erklärt auch die bekannte Tatsache, daß die Okklusion und die Bildung der Mischkristalle gleicherweise die Veränderungen des Diffraktionsbildes der röntgenographischen Analyse beeinflußt.

E. Matijević (Zagreb)

b) Oberflächeneigenschaften

Coolidge, A. S., **Imaginäre Berührungswinkel und der Jones-Ray-Effekt.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2153, 1949).

Ein „imaginärer Berührungswinkel" α, der sich aus $\cos \alpha = (s' + s)/\sigma$ für $s' > s + \sigma$ ergibt, steht in Übereinstimmung mit mechanischen und thermodynamischen Forderungen. Ein Ansatz von J. Langmuir zur Erklärung des Jones-Ray-Effektes erweist sich als unrichtig und führt zu einem falschen Ergebnis. Das Kräftespiel an Phasengrenzflächen wird ausführlich diskutiert (Laplacesches Modell einer inkompressiblen Flüssigkeit, Debye-Hückel-Modell einer verdünnten Elektrolytlösung).

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Bückle, H. u. A. Keil-Paris, **Diffusionsmessungen in dünnen Schichten mit Hilfe der Mikrohärte und der lokalen Spektralanalyse.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 266, 1949).

Dünne Plattierschichten werden bei diesen metallurgischen Untersuchungen in Anlehnung an Jensen (Iron Age **161**, 66, 1948) geprüft, indem mittels einer Präzisionsfräsmaschine in schrittweiser Wiederholung sehr dünne Schichten parallel zur Oberfläche abgetragen und die freien Oberflächen spektralanalytisch untersucht werden. Weiter wird eine quantitative Diffusionskurve nach Bückle (Z. Metallk. **34**, 130, 1942) mit Zeiss-Mikrohärteprüfer nach Hanemann vermessen. Um eine Diffusionszone von nur 60 μ Dicke bei Durchmessern der spektralanalytischen Punkte von 100—105 μ direkt vermessen zu können, ist deren Abstand durch Schrägschliff (Winkel nur 51') vergrößert worden.

Pfeiffer (Bremen)

v. Stackelberg, M. u. H. Heindze, **Die Grenzflächenspannung mischbarer Flüssigkeiten.** (Naturwiss. **36**, 187, 1949).

Entgegen H. Freundlich (Kapillarchemie **1**, 116 f., 1930) wird gerade mit der von ihm angeregten Methode der schwingenden Strahlen das Fehlen der (positiven) Grenzflächenspannung bei mischbaren Flüssigkeiten nachgewiesen. Auch in der in solchen Fällen von Wo. Ostwald angenommenen negativen Spannung wird, da experimentell unzugänglich, eine unzweckmäßige Benennung gesehen.

Pfeiffer (Bremen)

Sager, C. A.-Lübeck, **Grenzflächenuntersuchungen an der Phasengrenze Öl-Wasser zur Frage der Lipasewirkung und Emulgierung.** (Biochem. Z. **321**, 44, 1950).

Untersuchungen mit dem Tensiometer von Lecomte du Nouy zur Bestimmung von Spannungsänderungen an der Grenzfläche Olivenöl-Wasser (bzw. 1proz. Olivenöl in Paraffin-Wasser) lassen vermuten, daß bei der Lipolyse von Neutralfett das grenzflächenaktive Monoglyzerid entsteht. Dieses fördert infolge seiner Emulgatorwirkung die Lipasewirkung.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Erdmann, R., **Porosität galvanischer Niederschläge.** (Metalloberfläche **B 2**, 138, 1950).

Betrachtungen über die Ursachen der Porosität galvanischer Überzüge und Maßnahmen zur Verhütung der Porenbildung.

F. Peters (Hagen)

Faasch, W., G. Hein u. L. Koch, **Über die Untersuchung von Metalloberflächen unter Anwendung des Lackabdruckverfahrens und des Phasenkontrastverfahrens.** (Metalloberfläche **A 4**, 129, 1950).

Das von der Elektronenmikroskopie her bekannte Lackabdruckverfahren wird auf die lichtoptische Untersuchung von Metalloberflächen allein und zusammen mit dem Phasenkontrastverfahren angewendet und mit dem normalen Auflichtverfahren verglichen. Verf. arbeiten unter Anwendung von Triafol-Folie und von Zaponlack. Während sich bei glatten Oberflächen, z. B. Nickelüberzügen und anodisch geglättetem Messing, keine wesentlichen Verbesserungen ergaben, ist das Lackabdruckverfahren bei rauhen und unebenen Oberflächen, z. B. elektrolytischen Niederschlägen und geätzten Folien, überlegen, und das Phasenkontrastverfahren läßt darüber hinaus noch weitere Feinheiten erkennen.

F. Peters (Hagen)

Quarterman, L. A. und W. L. Primak, **Die kapillare Steighöhe, Randwinkel und Oberflächenspannung des Kaliums.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3035, 1950). (2½ S.).

40 cm³ sorgfältig gereinigtes Kalium (99,9% K.) wurde im Hochvakuum in ein 32 mm weites zylindrisches Gefäß aus Pyrexglas mit seitlich angeschmolzener Kapillare von 0,38 mm Durchmesser hineindestilliert und die Steighöhe gemessen. Der Randwinkel war anfangs sehr klein. Die gute Benetzung hängt vermutlich damit zusammen, daß das Meßgefäß vor der Füllung 3 Stunden im K-Dampf auf 500° ausgeheizt wurde; dabei färbte es sich leicht bräunlich. Nach 1 Jahr Lagerung des zugeschmolzenen Gefäßes war der Randwinkel im unteren, dauernd von K bedeckten Teil des Gefäßes auf 26° angestiegen, während an den nicht bedeckt gewesenen oberen Wandteilen örtlich stark schwankende Werte bis zu 55° gemessen wurden. Je nachdem, ob man mit dem Randwinkel 0 oder 26° rechnet, ergeben die Steighöhenmessungen zwischen 64 und 153° C innerhalb der Versuchsgenauigkeit temperaturunabhängige Oberflächenspannungen des K von 86 bzw. 95 dyn/cm, während die Neuberechnung älterer Tropfengewichtsmessungen von Quincke ca. 500 dyn/cm lieferte.

K. Neumann (Gießen)

Težak, B., E. Matijević und K. Schulz-Zagreb, **Elektrolyt-Koagulation der Silberhalogenide und die Wo. Ostwaldsche Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie.** (Arhiv kem. **20**, 1, 1948). Kroatisch mit engl. Zusammenfassung).

Auf Grund experimenteller Resultate der Koagulation der Silberhalogenide in statu nascendi wurde die Bedeutung der Wo. Ostwaldschen Theorie der Aktivitäts-Koeffizienten analysiert. Es wurden Koagulationswerte für Kalium-, Barium- und Lanthan-Ionen in den Systemen Silbernitrat-Salzsäure, oder Bromwasserstoffsäure oder Gemisch von Kaliumjodid und Salpetersäure bestimmt. Die Konzentration des Silbernitrats ist konstant gewesen ($1{,}10^{-4}$, $2{,}10^{-4}$ oder $5{,}10^{-4}$ n), während die Konzentration der Halogenkomponenten von der Äquivalenzkonz. bis zu $1{,}10^{-2}$ n geändert wurde. Kritische Koagulationswerte erhielt man durch Extrapolation der 10-Minuten-Trübungskurve (in graphischer Darstellung: relative Trübung — Log. Konzentration des koagulierenden Elektrolyten) auf die Nulltrübung, und für diese Werte wurden die Aktivitätskoeffizienten (AK)

berechnet. Der Wo. Ostwaldschen Interpretation der Burtons-Regel folgend (Kolloid-Z. **80**, 304, 1937) wurde betont, daß die Beziehung $f_K \simeq$ konst. bei mittleren und höheren Solkonzentrationen unter Voraussetzung einer Adsorption der Gegenionen anwendbar ist, jedoch kann man in größerer Verdünnung der Sole, in denen die Adsorption verschwindend klein wird, und wo die wirkliche physikalische Deutung des AK zum Ausdruck kommt, diese Beziehung kaum erwarten. Der Wo. Ostwaldsche Satz $f_K \simeq$ konst. ist daher Folge einer Komplexerscheinung der Adsorptions- und Koagulationswirkung des koagulierenden Elektrolyten, so daß unter diesen Umständen eine Betrachtung des Koagulationsmechanismus sowohl theoretisch wie auch experimentell ungeeignet ist. Aus den experimentellen Daten berechnete AK-Werte zeigen, daß im Gebiet niedriger Konzentrationen die f -Werte für verschieden geladene Gegenionen verschieden sind. In diesem Gebiete, in dem keine Adsorptionseffekte zum Ausdruck kommen (linke Kurvenäste vor dem Schnittpunkt in der Abb. 7 der zit. Arbeit Wo. Ostwalds), verhielten sich die Koagulationswerte der Gegenionen beim Silberjodidsol im Einklang mit den Resultaten, welche in der Ostwaldschen Schule gewonnen wurden, während das Silberchloridsol vollkommen abweichende Effekte zeigte. Eine Erklärung dieser Resultate wurde auf Grund des Verhältnisses der Verteilung der Gegenionen in der Lösung zur Verteilung der das Potential bestimmenden Ionen, die auf der Oberfläche der Primärpartikeln adsorbiert sind, gegeben. Die Frage, ob man die Beziehung $f_K \simeq$ konst bei hohen Solverdünnungen überhaupt erzielen kann, bleibt damit noch immer offen. Theoretisch könnte man diese Beziehung bei einer günstigen Ladung und entsprechender Solkonzentration doch erwarten.

E. Matijević (Zagreb)

d) Heterogene Katalyse

Barton, D. H. R. und M. Mugdan, **Die Synthese von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 75, 1950).

Verfasser studieren die Bildung von Vinylchlorid aus Azetylen und Chlorwasserstoff in Gegenwart von auf Trägern niedergeschlagenem Quecksilberchlorid. Feingepulverte Aktivkohle, die mit mindestens 10% Quecksilber-II-chlorid imprägniert ist und auf gekörntem Bimsstein (8 bis 20 Maschen) aufgetragen wurde, hatte eine ähnliche Aktivität, die bis zu 7 bis 8 mal größer war als die gleiche Gewichtsmenge einer Aktivkohle (Speakman activated Carbon oder Super-Norit). — Die optimale Temperatur für die Reaktion scheint 150° (gemessen im Heizbad) zu sein. Bei dieser Temperatur ist, bei maximaler Ausbeute an Vinylchlorid, der Verlust an Quecksilbersalz durch Sublimation klein. Bei der Prüfung der katalytischen Wirksamkeit wurde festgestellt, daß bei Beladung der Kohle mit 10% Quecksilber-II-chlorid der wirksamste Kontakt erhalten wird. — Während Quecksilber selbst ein schwachwirkender Katalysator ist, scheinen Quecksilber-I-chlorid-Aktivkohle-Kontakte ebenso aktiv zu sein wie die Quecksilber-II-chlorid-Kohle-Kontakte. Zugabe von Quecksilber-I-chlorid zum Quecksilber-II-chlorid-Aktivkohle-Kontakt bedingt keine nennenswerte Steigerung der katalytischen Aktivität. — Kieselsäuregel, welches aus Siliziumtetrachlorid und einer wäßrigen Lösung von Quecksilber-II-chlorid durch Verdampfen und Trocknen bei 100° hergestellt wurde und 10% Quecksilber-II-chlorid enthält, ist ebenso aktiv wie die entsprechenden Quecksilber-II-chlorid-Aktivkohle-Kontakte. Durch Erhitzen des Kieselsäuregels auf 370° verliert dieses die katalytische Wirkung. Eine ähnliche Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Behandlungstemperatur wurde bei Aluminiumoxydgel-Quecksilberchlorid-Kontakten beobachtet. Verfasser diskutieren den Mechanismus der Vinylchlorid-Bildung und die Rolle, welche hierbei die Quecksilberverbindungen spielen, und kommen zu dem Ergebnis, daß bis jetzt noch keine hinreichende Erklärung des Reaktionsmechanismus gegeben werden kann.

F. Kainer (Reicholzheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Trillat, J. J. u. A. Laloeuf-Paris, **Aufklärung der Struktur von Silberjodid- und Ammoniumchlorid-Rauch mittels Elektronenbeugung.** (J. Chim. Phys. **46**, 168, 1949).

Hexagonales AgJ wird verdampft, die Dämpfe werden auf einer Kollodiummembran niedergeschlagen. Bei hohen Temperaturen bilden sich vereinzelte Häufchen, bei niedrigeren Temperaturen homogene Niederschläge, die aus kleinen Körnchen (1 μ) bestehen. Die Abhängigkeit der Struktur von den experimentellen Bedingungen bedarf noch eines sorgfältigen Studiums. Die Elektronenbeugungsdiagramme lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. hexagonale Form, 2. Mischform hexagonal-kubisch flächenzentriert, 3. diffuse Ringe mit den beiden vorstehenden Formen und diffuse zusätzliche Ringe. Ringe von Ag und J erscheinen nicht mehr. Die Mischform tritt am häufigsten auf. Für 3. läßt sich noch keine plausible Deutung angeben. Wesentlich ist, daß in AgJ-Dämpfen immer ein Anteil an hexagonalem AgJ enthalten ist. Unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit des Gitters mit dem des Eises kann man bei der Verwendung von AgJ-Dämpfen für die Herstellung von künstlichem Schnee offenbar von einer Erscheinung der Epitaxie sprechen. Man bringt Chlorwasserstoff und Ammoniak im gasförmigen Zustand zur Reaktion. Die NH_4Cl-Dämpfe setzen sich aus sehr kleinen kubischen Kristallen zusammen, die man auf einer Kollodiummembran auffangen kann. (Körnchen zwischen 0,09 und 0,3 μ). Die niedergeschlagenen Teilchen sind sphärisch. Deutung: primär ist die Bildung von Wassertröpfchen, gesättigt an NH_4Cl, dann Verdampfung und Beibehaltung der kugeligen Tröpfchenform bei der Kristallisation. Hierhin gehört auch: Wasser als „Katalysator" bei Gasreaktionen, bei denen es sich eigentlich um Reaktionen in Lösungen handelt. — Die Untersuchung zahlreicher Metalloxyde wird angekündigt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

b) Typische Eigenschaften

Veil, S.-Paris, **Periodische und polyperiodische Fällungen.** (Bull. Soc. Chim. France **1950**, Nr. 3—4, 222). (3 S.).

Die durch die Liesegangschen Ringe charakterisierten periodischen Fällungen können einfach periodisch aber auch komplexperiodisch (polyperiodisch) sein. Im letzteren Falle weisen sie

bestimmte Wiederholungen bzw. „Ringfamilien" auf. Diese Polyperiodizität weist dann nicht nur auf den komplizierten Mechanismus der Reaktion hin, sondern gibt außerdem noch Aufschluß über Art und Entstehung der Ringsubstanz. Nach einer Literaturzusammenstellung der wichtigsten periodischen Fällungen bespricht Verf. Bildung und Chemismus der polyperiodischen Fällungen von Silberchromat, Bariumphosphat, Fällung von Mangansalzen durch Alkalichromate, von Bleisalzen durch Alkalien, von Luteokobaltsalzen durch Alkaliferrocyanid und beschreibt die polyperiodischen Charaktere dieser Fällungen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Entwistle, D., E. H. Cole und N. S. Wooding-Coventry, England, **Die Autoxydation von Alkali-Zellulose, Teil I und II.** (Text. Res. J. **19**, 527 u. 609, 1949).

Die Kinetik und die chemische Reaktionsweise bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Alkalizellulose wurden untersucht. Diese Autoxydation der Alkalizellulose ist für die Viskose-Industrie von großer Bedeutung, da sie die bequemste Methode ist, um die Zellulose kontrollierbar zu depolymerisieren. Alle Untersuchungen und Überlegungen sprechen dafür, daß diese Autoxydation eine Kettenreaktion ist, bei der freie Radikale intermediär auftreten. Die Untersuchungen wurden mit einem „Absorptiometer" durchgeführt, in dem eine bestimmte Menge Alkalizellulose der Einwirkung von molekularem Sauerstoff ausgesetzt ist. Die Alkalizellulose absorbiert Sauerstoff, die zeitliche Änderung des Sauerstoffdruckes ist ein Maß für die Autoxydation. Zu Beginn der Autoxydation besteht zwischen ihr und der Kupfer-Zahl der aus der frischen Alkalizellulose regenerierten Zellulose eine lineare Beziehung. Bei fortschreitender Reaktion jedoch erreicht die Autoxydation einen konstanten Wert, der unabhängig von der anfangs vorliegenden Cu-Zahl ist. Während der Reaktion werden Peroxyde gebildet, deren Menge durch Spuren von Schwermetallen bedingt ist. Der Einfluß von Temperatur, Sauerstoff-Druck und Zusammensetzung der Alkalizellulose werden diskutiert. — Die Autoxydation wird eingeleitet durch eine Reaktion von molek. Sauerstoff auf die reduzierenden Aldehydgruppen der Zellulose. Dieser Prozeß löst einige Kettenreaktionen aus, die die Zellulose nach vorhergehender Dehydrierung weitgehend oxydativ verändern und abbauen. Intermediär treten dabei wahrscheinlich Persäuren auf. Außerdem bildet sich während der Autoxydation Wasserstoffperoxyd, das ebenfalls intakte Zellulosemoleküle oxydiert. Kettenabbrechend sind der Zusammentritt freier Radikale und vermutlich die Inhibitorwirkung der Zellulose. — Der 2. Teil berichtet von positiven und negativen Katalysatoren bei dieser Autoxydation und Depolymerisation der Zellulose. Im positiven Sinne katalytisch wirken gewisse Metalle der Übergangselemente (besonders Co, weniger stark Mn, Fe- und Ni in geringer Konzentration von 0,002% in der Alkalizellulose), einige autoxydable Verbindungen und Substanzen, die freie Radikale bilden. Verbindungen des Ag und Au fungieren als Inhibitoren, genau wie einige typische organische Antioxygene, z. B. Mg-Diphenylamin-4-sulfonat. Ag in einer Konzentration von 0,05% in der Alkalizellulose verhindert fast vollständig einen weiteren Abbau. Auch diese Ergebnisse plädieren für eine über freie Radikale verlaufende Kettenreaktion. — 34 Diagramme, 13 Tabellen.

Teves (Mannheim)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Katzbeck, W. J. und R. W. Kerr, **Amylose-Komplexe.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3208, 1950), (3 Seiten).

Es wird die Herstellung einer neuen festen Amyloseform mit nichtorientierten Molekeln beschrieben, deren hydrophyle Gruppen keine zwischenmolekularen Bindungen eingehen, da die Substanz sowohl amorph als auch wasserlöslich ist. Sie adsorbiert Spuren von Butanoldampf und Fettsäuren, sowie nur 4% Jod. Diese negativen Ergebnisse sind ein Beweis, daß die Amylose-Komplexbildung keine mit dem amorphen Zustande verbundene Adsorptionserscheinung ist. — Nur die amorphe V-Amylose nimmt beachtliche Mengen von Butanol, Fettsäure und Jod auf. Folglich ist eine spezielle Konfiguration notwendig zur Komplexbildung. Die komplexfördernde Wirkung von Wasserdampf scheint physikalischer und nicht chemischer Art zu sein.

H-J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Möller, F. A., **Solvitosen, Stärkeprodukte mit neuen Eigenschaften.** (Textilber. **31**, 419, 1950), (3 Seiten).

Solvitosen sind Stärkeäther, die seit einiger Zeit im Handel erscheinen. Die in der chem. Textilveredlung verwendeten Stärkearten besitzen gewisse Mängel, die auf die Alterung des Kleisters, die sog. Retrogradation (Rückgang, d. h. Umkehrung der Verkleisterung) zurückzuführen sind. Diese schon vor Jahrzehnten von M. Samec so benannte und von ihm sowie von Wo. Ostwald viskosimetrisch und im Ultramikroskop studierte Erscheinung tritt ein bei Abkühlung des gekochten Kleisters. Durch Gefrieren wird die Retrogradation beschleunigt, wobei sich die Stärke unter Abscheidung von Wasser als unlösliche, kristallinische Masse abscheidet. Letztere wird im Wasser nicht mehr solvatisiert, und dies ist die Ursache aller Mängel, die im einzelnen beschrieben werden. Auch werden die anstelle der Stärke für alle heutigen Faserarten verwendeten Ersatzerzeugnisse aufgezählt und als vorteilhafteste Veredlung der Kartoffelstärke ihre Verätherung (bzw. Veresterung) angeführt. Gefrierversuche zeigten, daß die Solvitose-Lösung keine bei 75facher Vergrößerung sichtbare Kristallisation aufweist, wie es die Naturstärke tut. Gegenüber der gewöhnlichen Stärke verzeichnet man bei Anwendung der Solvitosen Verbesserungen der Auswaschbarkeit und des Eindringungsvermögens, der Elastizität des Solvitosefilms usw. Eine Reihe von Abbildungen gibt ein Bild der Versuchsmethoden.

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Ašperger, S.-Zagreb, **Kinetik der Photooxydation der Bichromatgelatine** (Arhiv kem. **20**, 46, 1948). (Kroatisch mit engl. Zusammenfass.).

Photochemische Oxydationsgeschwindigkeit der trockenen Bichromatgelatine-Platten wurde photoelektrisch bestimmt. Gemessen wurde die Ex-

tinktion der braunen Reaktionsprodukte (Chromi-Chromat $CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ oder CrO_2), und auf Grund dieser Resultate ist ein Reaktionsmechanismus der Photooxydation gegeben. Größte Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich beim isoelektrischen Punkte der Gelatine. Die Inhibitorwirkung verschiedener Stoffe wurde eingehend untersucht. Kationen bilden folgende Wirkungsreihe:

$Ni^{++} > Cu^{++} > Co^{++} > Cr^{+++} > NH_4^+ > Mn^{++}$.

Weitere Kationen, wie z. B. Na^+, K^+, Sr^{++}, Mg^{++}, Cd^{++}, Ru^{+++} übten keinen größeren Einfluß aus. Zusatz von $CoCl_2$ verursacht eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit; man kann aber auf Grund der Spektralanalyse feststellen, daß diese Erscheinung durch den während des Trocknens der Gelatine entstehenden Komplex $[Co(H_2O)_2Cl_2]$ hervorgerufen wird. Hemmungsgrad der Anionen ist mit folgender Reihe $CN^- > CNO^- > NO_2^- > Br^- > CH_3COO^- > PO_4^{---} > CNS^- > Cl^-$ gegeben, wobei Zyanide und Zyanate die Reaktion schon bei einer Konzentration von ca. 10^{-5} Mol/ccm vollkommen abstellen. Bekannte organische Inhibitoren zeigen merkwürdigerweise keine ausgeprägte Wirkung.

E. Matijević (Zagreb)

d) Elastomere

Flory, P. J., N. Rabjohn und M. C. Shaffer-Akron, Ohio, **Abhängigkeit der Zugfestigkeit vulkanisierten Gummis vom Ausmaße der Vernetzung.** (J. Polymer. Sci. **4**, 435, (1949).

Naturgummi wurde mit Dekamethylendiazodikarbonsäuredimethylester vernetzt, wobei der Bruchteil vernetzter Kettenmoleküle zwischen 0,1 und 10^{-2} lag. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad steigt die Zugfestigkeit im Bereich niedriger Vernetzungsgrade rasch an, was mit dem früher (Ind. Eng. Chem. **38**, 417, 1946) gezogenen Schluß vereinbar ist, daß die Zugfestigkeit von dem durch Dehnen permanent orientierbaren Anteil abhängt. Bei hohen Vernetzungsgraden sinkt die Zugfestigkeit nach Durchlaufen eines Maximums. Zwischen Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit mit verschiedenen Vulkanisationsbeschleunigern erzeugter Gummis besteht allgemein keine Korrelation, was auf Kettenspaltungsreaktionen zurückgeführt wird, die die üblichen Vulkanisationsprozesse begleiten. Die Gaußsche Verteilungskurve stellt die Abweichungen von den Durchschnittswerten gut dar bis auf extreme Abweichungen, was besonders bei Benutzung von Wahrscheinlichkeitspapier erkennbar wird. Die Ergebnisse sind nicht verträglich mit der Auffassung, daß der Bruch an der infolge von Baufehlern schwächsten Stelle eintritt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Hart, E. J. und A. W. Meyer, **Infrarotstudien an 1,2 und trans 1,4 Polybutadien- und Butadien-Styrol-, Mischpolymeren verschiedener Polymerisationstemperatur.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1980, 1949).

Fortschritte in der Verbesserung der physikalischen, vor allem mechanischen Eigenschaften wurden durch niedrige Polymerisationstemperaturen erreicht. Kristallisierbare Polymere werden für hohe Zugfestigkeit gefordert. Hier spielt der Gehalt an trans 1,4 eine wesentliche Rolle. Die Infrarotspektroskopie wird zur Bestimmung des Anteils an 1,2 und trans 1,4 in dem Temperaturbereich zwischen —10 und 97° C eingesetzt. Trans 1,4 nimmt zu und 1,2 ab mit abnehmender Polymerisationstemperatur. Bei —19° C befindet sich praktisch der ganze Anteil an 1,4 im trans-Zustand, 20% 1,2 bilden im wesentlichen den nicht kristallisierbaren Anteil der Polymere bei niedrigeren Temperaturen. Freie Energie, Aktivierungswärme und Aktivierungsentropie werden berechnet.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Conwell, J., G. P. Roeser u. A. V. Tobolsky-Princeton, **Herstellung und Vulkanisation flüssiger Isopren-Polymerisate.** (J. Polymer. Sci. **4**, 309, 1949).

Mit Hilfe geeigneter Systeme von Katalysatoren und Reglern (vor allem Tertiär-butyl-hydroperoxyd und Dodezylmercaptan) läßt sich Isopren in Substanz zu öligen Produkten polymerisieren, wobei sowohl 1,4- als auch 1,2-Anlagerung stattfindet. Ferner tritt Verzweigung und Vernetzung ein, insbesondere, wenn weitgehend auspolymerisiert wird. Die Regler treten auch hier unter Kettenabbruch in die Moleküle ein; durch Zugabe bestimmter Mengen sowie durch den Grad der Auspolymerisation kann man Polymerisate bestimmten Molekulargewichtes (hier etwa zwischen 300 und 1200) erhalten. In den Polymerisaten ist bei Verwendung von Dodecylmercaptan als Regler weniger als ein S-Atom pro Molekül enthalten, umso weniger, je weiter auspolymerisiert wird.

Die öligen Polymerisate vom Molekulargewicht über 700 können in Gegenwart von Peroxyden mit zweibasischen Dithiol-Säuren wie Dithioladipinsäure und -sebacinsäure zu einem kautschukartigen Produkt vulkanisiert werden, wobei in bekannter Weise Vernetzungen eintreten. Die Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Polymerisate und Vulkanisate werden in Tabellen zusammengefaßt.

F. Bergmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Marvel, C. S. und I. L. R. Williams-Urbana, Ill., **Mischpolymerisate von 1,3-Butadien mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.** (J. Polymer Sci. **4**, 265, 1949).

Die Mischpolymerisation von 1,3-Butadien mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erfordert viel weniger Regler als die übliche Mischpolymerisation von Butadien mit Styrol zu GR-S-Kautschuk. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist bei Dimethylbutadien allein sowie bei der Mischpolymerisation mit Butadien geringer als die der GR-S-Polymerisation. Dimethylbutadien allein führt zu Polymerisaten, in denen das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Anlagerung etwa 15 zu 85 ist, während bei Butadien das Verhältnis 22 zu 78 beträgt. Die Werte der Mischpolymerisate liegen zwischen diesen Extremen. Versuche, die Zusammensetzung der Mischpolymerisate mit Hilfe der Methyl-Kohlenstoff-Bestimmung nach Kuhn und Roth zu bestimmen, ergeben zu niedrige Werte, wie am Polymerisat des reinen Dimethylbutadiens festgestellt wurde. — In einer Reihe von Tabellen werden die Eigenschaften von Mischpolymerisaten verschiedener prozentualer Zusammensetzung und verschiedener Auspolymerisation, bei verschiedenen Reglern und Reglermengen usw. zusammengestellt.

F. Bergmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Riou, M. und R. Pibarot-Cie. A. F. C., Laboratoire Central, Salindres (Gard), **Beitrag zum Studium einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften der Lösungen von Chlorkautschuk.** (Rev. Gén. Caoutchouc, **27**, 596, 1950).

Bei techn. Chlorkautschuk verschiedener Provenienz wurde die Beziehung η sp/c = f (c) untersucht und die Verteilungskurven bestimmt. Die Beziehung Grenzviskosität/numerisches Molekulargewicht wurde bei homogenen Fraktionen festgelegt. Der Chlorgehalt des Ausgangsmaterials betrug 60—62%. Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Bestimmung des osmotischen Druckes im Osmometer von Fuoss (J. Phys. Chem. **47**, 59, 1943) und der Viskosität im Viskosimeter Beaume Vigneron (M. Fournier, X. Thiesse, J. Hardouin, Industrie des Plastiques **2**, 268, 1946) für Ausgangsmaterial und Fraktionen, in Lösungen von Chlorbenzol bzw. Toluol. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Zugabe von Methylalkohol zu 3 proz. Lösungen der Chlorkautschuke hergestellt. Die Beziehungen π/c = f (c) und η_{sp}/c = f (c) wurden dargestellt (π = osmot. Druck, c = Konz. in g/1000 bzw. 100 ccm, η_{sp} = spezifische Viskosität, η_{sp}/c relative Viskosität). Es ergaben sich folgende Gleichungen: 1. die reduzierte Viskosität ist eine lineare Funktion der Konzentration (im Bereiche der untersuchten Konz. von 0,25—3 g auf 100 cm³ Lösung): η_{sp}/c = [η] + Kc. 2. Die zu einem Punkt (η_{sp}/c = 1, c = —2,95) konvergierenden Geraden werden durch folgende Gleichung dargestellt:

η_{sp}/c = [η] + (η − 1) · c/2,95 [η] = Grenzviskosität.

Mittels eines Nomogramms kann man durch einfache Bestimmung der Viskosität bei gegebener Konz. ein bestimmtes Produkt kennzeichnen. Die Verteilungskurven der verschiedenen Chlorkautschuke weisen auf die Heterogenität des Chlorkautschuks hin. Die Beziehung [η] = KM^a zwischen Grenzviskosität η und Molekulargewicht M (R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15, 1940—41, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 372, 1943), worin K und a von der Natur des Polymers abhängige Konstanten sind, wurde durch die Gleichung log [η] = log K + a log M als Gerade dargestellt und die Werte von K und a für die untersuchten Chlorkautschuke errechnet. Sie sind für K um $^1/_{10}$ niedriger, für a etwas höher als bei Naturkautschuk. Steiner (Dachau)

McGavack, J. und O. W. Lundstedt-US Rubber Co., **Überblick über USF-Kautschuk der Nachkriegszeit.** (Rubber Age **67**, 431, 1950). (5 S.).

USF-Kautschuk wird im Gegensatz zum handelsüblichen Rohkautschuk mit Formaldehyd konserviert. Dadurch wird das Kautschukmakromolekül in seinem ursprünglich ungeknäuelten Zustand während der Zubereitungsdauer fixiert und eine schädigende Einwirkung von Mikroorganismen oder Sauerstoff vermieden. Diese Formaldehydbehandlung verzögert also den sonst bei Smoked Sheets oder Crêpe beobachteten schnellen Wechsel verschiedener Eigenschaften. USF-Kautschuk ist weich und geschmeidiger, weil die Zeit zum Auswalzen des Fells verkürzt und das Fell nicht geräuchert wird. Da der Latex außerdem durch Sedimentation gereinigt wird, ist USF-Kautschuk reiner, einheitlicher und heller in der Farbe. Der Zusatz von Pepton 22 erleichtert die Verarbeitbarkeit.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Beauvalet, G. und G. Champetier-Paris, **Über die Polykondensation von α,α'-Dioxy-adipinsäure mit Hexamethylen-diamin.** (Bull. Soc. Chim. **1949**, 636).

Die Polykondensation von α,α'-Dioxy-adipinsäure mit Hexamethylendiamin verläuft in der üblichen Weise, das Reaktionsprodukt zeigt jedoch einige Besonderheiten. Die Reckung der Polyamidfaser ergibt die bekannte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, das Röntgendiagramm der gestreckten Faser entspricht den Erwartungen. Neben den bei der Orientierung auftretenden intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Amidgruppen bilden sich jedoch senkrecht dazu auch Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter Ketten. — Bei Messung der Leitfähigkeit zeigt sich, daß mit der Erhitzungsdauer der Komponenten die Widerstandskurve dauernd steigt ohne, im Gegensatz zu dem Verhalten des hydroxylfreien Polyamids, allmählich abzuflachen. Ferner wird bei der Kondensation mehr Wasser abgespalten (bis über 115%) als zu erwarten war. Diese Tatsachen können nur durch intermolekulare Ätherbildung unter Vernetzung erklärt werden. Bei steigender Erhitzungsdauer zeigen sich in Übereinstimmung damit: Abnahme der Löslichkeit bis zur völligen Unlöslichkeit; im Röntgendiagramm eine erhöhte Kristallinität; Durchlaufen eines Maximums bei der Bruchfestigkeit und Abnahme der Elastizität; Abnahme der Wasserempfindlichkeit; Erhöhung des Erweichungspunktes; ein steigender, aber stets unterhalb des Erweichungspunktes liegender Übergangspunkt 2. Ordnung, bei welchem sich unter Lösung der Wasserstoffbrücken ein Zustand größerer Unordnung einstellt. — Ein auf „normale" Weise erhaltenes Kondensationsprodukt zeigt bei der Endgruppenbestimmung einen mittleren Polymerisationsgrad von 35; aus dem osmotischen Druck dagegen geht ein mittlerer Polymerisationsgrad von 78 hervor. Ein derartiges Produkt besitzt also etwa eine Ätherbrücke pro Kette.

F. Bergmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Kolthoff, I. M. und M. Youse-Minneapolis, Minn., **Der Ort der Startreaktion bei einem Emulsionspolymerisationsansatz, der zweiwertiges Eisen und Benzolperoxyd enthält.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3431, 1950) (4 S.).

Es wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen zweiwertigem Eisen in wäßriger Pyrophosphatlösung und Benzoylperoxyd (in organischer Lösung) in der wäßrigen Schicht stattfindet. Damit wird diese als Ort der Entstehung freier Radikale bei der Emulsionspolymerisation mit Benzoylperoxyd (ebenso wie mit Kumolhydroperoxyd) bestimmt. Als bester Beweis dient der Versuch mit Zetyldimethylbenzylammoniumchlorid als kationischer Emulgator. Obwohl sich mit diesem keine organisch lösliche Eisenverbindung bilden kann, verläuft die Polymerisation trotzdem mit annehmbarer Geschwindigkeit.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kwart, H., H. S. Broadbent und P. D. Bartlett, **Die Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation von flüssigem Vinylazetat.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1060, 1950) $7^1/_4$ Seiten.

Die Verfasser verbesserten die Apparatur zur Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der flüssigen Blockpolymerisation mit Hilfe der Sektormethode, so daß Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet wurden. Die abso-

luten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Teilreaktionen der Polymerisation von flüssigem Vinylazetat wurden bestimmt und die gefundenen Werte mit denen anderer Autoren verglichen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Graulich, W.-Leverkusen, **Hochmolekulare Fluorverbindungen.** (Kunststoffe **40**, 258, 1950). (4 S.).

Der Verfasser gibt einen Überblick über die hochmolekularen Fluorverbindungen, Polyvinylfluorid, polymeres as. Difluoräthylen, Polytetrafluoräthylen und Polytrifluorchloräthylen, ihre Eigenschaften und Anwendungen. Andere Verbindungen dieser Klasse, und zwar 1-Chlor-1-fluoräthylen, 1,1-Difluor-2,2-dichloräthylen, Methakrylsäurefluorid und Vinyltrifluorazetat und fluorhaltige Mischpolymerisate finden Erwähnung. Bis jetzt haben nur Polytetrafluoräthylen unter den Namen „Teflon" (Amerika) oder „Fluon" (England) und Polytrifluorchloräthylen als „Kel-F" (Amerika) technische Verwendung gefunden. Die physikalischen Daten dieser Produkte werden besonders herausgestellt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Foster, F. C., O. Akron, **Die anionische Mischpolymerisation von Methakrylsäuremethylester und Methakrylnitril.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1370, 1950). (2 S.).

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten r_1 und r_2 bei der Mischpolymerisation von Methylmethakrylat/Methakrylnitril in flüssigem Ammoniak mit Natrium als Aktivator wurden bestimmt: $r_1 = 0{,}67 \pm 0{,}2$; $r_2 = 5{,}2 \pm 1{,}0$. (Die gleiche Mischpolymerisation mit freien Radikalen hat die Werte $r_1 = 0{,}67$; $r_2 = 0{,}65$). Die größere Reaktionsfähigkeit von Methakrylnitril gegenüber Methylmethakrylat wird durch die größere Elektronegativität der CN-Gruppe gegenüber der COOR-Gruppe erklärt und bestätigt den schon früher angenommenen Mechanismus des anionischen Kettenwachstums für die mit Natrium katalysierten Polymerisationen in flüssigem Ammoniak.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Thinius, K.-Rodleben, **Über die Stabilität von Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe **40**, 191, 1950). (3 S.).

Der Verfasser schildert die Probleme der Stabilitätsprüfung von PVC. Zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Wärme- bzw. Lichtstabilisators (eine einzige Substanz kann beide Effekte nicht erzielen) muß die Eigenstabilität von PVC berücksichtigt werden: sie hängt ab von Temperatur, Zeit, Polymerisationsgrad und -verteilung, strukturellem Aufbau und Emulgatorgehalt. Freiwerdende HCl beschleunigt katalytisch den Zerfall des Makromoleküls. Soda ist kein echter Stabilisator: die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante $K = 2 - 3 \cdot 10^{-6}$ (Reaktion erster Ordnung) wird durch Soda nicht beeinflußt, dagegen durch β-Phenylindol auf $K = 0{,}3 - 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ erniedrigt. Echte Stabilisatoren sollen daher durch Einwirkung auf die atomare Anordnung im Makromolekül die Tendenz zur HCl-Abspaltung verringern.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Höchtlen, A.-Leverkusen, **Kunststoffe aus Polyurethanen** (7. (Mitteilung). (Kunststoffe **40**, 221, 1950). ($11^1/_2$ S.).

Der Verfasser gibt einen Überblick über den Chemismus der Polyurethanbildung und die gesamte Technologie dieser Körperklasse. Die Eigenschaften und Anwendungen der linearen Polyurethane Igamid U (aus 1,6-Hexandiisozyanat und 1,4-Butylenglykol) und Igamid UL bzw. ULW (aus 1,6-Hexandiisozyanat und einem seitenkettentragenden Glykol ohne bzw. mit Weichmacher) werden eingehend besprochen. Ferner referiert der Verfasser ausführlich über die vernetzten Polyurethane (Desmophen/Desmodur-Kombinationen). Sie eignen sich besonders für Preßmassen und Klebstoffe. Spezielle Kombinationen ergeben Leichtstoffe („Moltopren") und kautschukelastische Kunststoffe („Vulcollan").

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Plesch, P. H.-Manchester, **Die Tieftemperaturpolymerisation von Isobutylen.** (II. Teil). (J. chem. Soc. [London] **1950**, 543). (13 S.).

Der Verf. untersuchte die Polymerisation von Isobutylen in Hexan bei -90^0 bis 0^0 unter adiabatischen Bedingungen (s. I. Teil, ibid. **1947**, 257) in Gegenwart von Titantetrachlorid mit Wasser bzw. Trichloressigsäure als Cokatalysator. Der Einfluß der Konzentrationen von Isobutylen, Titantetrachlorid bzw. Trichloressigsäure und der anfänglichen Reaktionstemperatur auf die maximale Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht wurde bestimmt. Es wird erneut bestätigt, daß ohne Cokatalysator keine Reaktion eintritt, und gezeigt, daß auf den Polymerisationsmechanismus dieses Systems nicht die Polarisationstheorie sondern die Karboniumionen-Theorie angewendet werden kann. Aus $TiCl_4$ und dem Cokatalysator bildet sich zunächst ein Ionenkomplex, der mit einem monomeren Molekül unter Protonenübertragung und Bildung eines Karboniumions reagiert. Der Mechanismus der Wachstums- und Abbruchreaktion wird eingehend erörtert. Ein möglicher Einbau des Cokatalysators am Molekülende bei der Kettenabbruchreaktion wird analytisch bestätigt. Vorläufige, kinetische Untersuchungen zeigen, daß es sich in Bezug auf den Cokatalysator um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Wahrscheinlich beträgt die Aktivierungsenergie für den Kettenstart weniger als 4 kcal/Mol und diejenige des Kettenabbruchs 10 kcal/Mol. Dies wird durch eine Umlagerung des Ionenpaares am wachsenden Ende des Makromoleküls beim Kettenabbruch erklärt (Bildung eines Alkohols bzw. Esters).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Sully, B. D.-London, **Die Polymerisation von Vinilverbindungen mit Sulfitradikalen.** (J. chem. Soc. [London] **1950**. 1948). ($7^1/_4$ S.).

Der Verf. beschreibt die Emulsionspolymerisation von Styrol in Gegenwart von Sulfitradikalen (SO_3^{--}), welche bei der Oxydation von Natriumsulfit in wäßriger Lösung entstehen. Diese Polymerisation wird durch Kupfer beschleunigt analog der katalytischen Wirkung von Kupfer bei der Luftoxydation von Sulfitlösungen. Zunächst wird ein Elektron vom SO_3^{--} zum Cu++ übertragen unter Bildung von Cu+ und einem Sulfitradikal. Dieses erzeugt unter Anlagerung an ein monomeres Styrolmolekül ein komplexes Radikal, welches das Kettenwachstum startet. Durch Disproportionierung, Rekombination oder Kettenübertragung kann die wachsende Kette abgebrochen werden. In Gegenwart von Sauerstoff wird Cu+ zu Cu++ oxydiert, welches erneut in die Reaktionsfolge eingreift. Dieser vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist vereinbar mit den Theorien über die Sulfitoxydation und über die Reaktion von Bisulfition mit Styrol

bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff (Kharasch). — Wenn die Sulfitlösung nicht mit Sauerstoff oder Luft reaktiviert wird, kommt die Polymerisation nach einem Umsatz von ca. 15% Styrol zum Stillstand. Es gelang nicht, durch Vermeidung der Oxydation des Sulfitions eine Polymerisation vollkommen auszuschalten. Durch Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks gegen Null kann gezeigt werden, daß jedes Sauerstoffatom mehrere Makromoleküle erzeugt. Hierfür wird folgender Kettenübertragungsmechanismus verantwortlich gemacht: ein Elektron eines Sulfitions bricht eine wachsende Kette ab unter Bildung eines Sulfitradikals, das eine neue Kette startet. Die Makromoleküle besitzen Sulfonsäureendgruppen. — Die geschilderten Versuche führten zu einer unabhängigen Entdeckung der sog. Redoxpolymerisation. Der Mechanismus konnte frühzeitig aufgeklärt werden, da das Sulfit/Sauerstoff-System einfacher ist als ein Peroxydsystem. Diese Versuche gestatteten ferner eine quantitative Deutung, welche bei Peroxydsystemen wegen der Bildung verschiedenartiger Kettenstartradikale nicht möglich ist.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Farkas, A. und E. Passaglia-Philadelphia, **Der Zerfall von Zyklohexylhydroperoxyd und die mit Peroxyd aktivierte Styrolpolymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3333, 1950). (4¼ S.).

Die Zerfallsreaktion von Zyklohexylhydroperoxyd (CPO), das aus Oxydationsprodukten des Zyklohexans isoliert worden war, wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Sie ist nur bei geringen Konzentrationen eine Reaktion I. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 34 kcal/Mol (Geschwindigkeitskonstanten bei 130°, 140° u. 150°) u. wird bei höheren Konzentrationen wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten beeinflußt. Bei 70° zerfällt CPO in reinem Benzol nicht, jedoch sofort stark nach Zugabe von Styrol (Reaktion I. Ordnung). Diese Befunde werden mit denen bei Benzoylperoxyd (BPO) verglichen. Die Polymerisation von Styrol in Benzol bei 70° ist mit BPO nur ca. 5 mal schneller als mit CPO, wogegen BPO in reinem Benzol ca. 1000 mal schneller zerfällt als CPO. Der viskosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad des Polystyrols ist ca. 3 mal größer als das Verhältnis der Styrolmoleküle zu den zerfallenen CPO-Molekülen (ca. 328:1), das aus der Geschwindigkeit der Styrolpolymerisation und der des CPO-Zerfalls berechnet wurde. Deshalb wird auf einen Polymerisationsmechanismus geschlossen, bei dem ein CPO-Molekül durchschnittlich eine wachsende Kette startet und der Kettenabbruch durch Rekombination erfolgt. Diese Befunde beim CPO werden im Hinblick auf den „Käfig"-Effekt von Matheson bzw. auf einen Elektronenübertragungsmechanismus diskutiert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Youngson, G. W. und H. W. Melville-Birmingham, **Verzweigte Superester.** (J. chem. Soc. [London] **1950**, 1613). (8½ S.).

An verzweigten Polyestern, die als Vorstufe einer Vernetzungsreaktion betrachtet werden, wurden Endgruppenbestimmungen und osmotische bzw. viskosimetrische Messungen durchgeführt. — Zunächst wurden lineare Polyester mit Hydroxylendgruppen aus Adipinsäure und Äthylenglykol ohne Katalysatoren kondensiert (Molekulargewicht ca. 8000—10000). Durch geringe Depolymerisation und erneute Kondensation mit Pentaerythrit, Dipentaerythrit bzw. 1,1,1-Trioxymethylpropan wurden verzweigte Polyester erhalten. Die Menge an mehrwertigem Alkohol wurde so gewählt, daß noch keine Vernetzung zu unlöslichen Produkten eintrat; (bei Pentaerythrit maximal 1,9% — der entstandene, verzweigte Polyester hat etwa das vierfache Molekulargewicht des linearen Ausgangspolyesters). Chemische Endgruppenbestimmungen und osmotische Untersuchungen bestätigten die Entstehung verzweigter Makromoleküle. Auf Grund viskosimetrischer Messungen werden die Kuhnsche Formel und die Huggins-Gleichung diskutiert. Der Exponent a (ursprünglich 0,85 bei den linearen Polyestern) zeigt bei den verzweigten Produkten starke Erniedrigung. Die Huggins-Konstante K weist ebenfalls auf Verzweigung hin.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Vial, A.-Société Plymouth Française, Feyzin (Isère), **Latexfäden.** (Rev. Gén. Caoutchouc, **27**, 594, 1950).

Latexfäden werden durch Koagulation in der Wärme oder in einem Fällbad hergestellt. Bei dem erstgenannten Verfahren läuft Latex entweder über eine am Umfang mit Rillen versehene, beheizte Scheibe oder über ein beheiztes Metallband. Im ersten Falle bildet sich der Faden allmählich direkt, im zweiten Falle nach Torsion vor vollendeter Koagulation. Bei dem zweiten, häufiger angewendeten Verfahren wird Latex aus einem Vorratsgefäß in vertikale Röhren verteilt, aus deren unteren mit Düsen versehenen Enden er unter Druck in ein Fällbad eintritt. Der gebildete Faden wird gewaschen und wie bei der Wärmekoagulation getrocknet und vulkanisiert. Dieses Verfahren liefert Fäden von 20—30 000 Meter/kg. Viel einfacher ist die Herstellung von Fäden mit quadratischem Querschnitt, durch Zerschneiden von Crepe.

Steiner (Dachau)

b) Faser- und Fadenzustand

Arthur, jr., J. C. und H. G. Many-New Orleans, Louis., **Baumwollsamenproteinfaser.** (Tex. Res. J. **19**, 605, 1949).

Aus Baumwollsamenmehl alkalisch extrahiertes und gereinigtes Protein wurde unter Zusatz von etwas Laurinsäure in NaOH zu einer Spinnlösung von 75—100 poise verarbeitet. Die ersponnenen Fasern erreichten eine Naßreißfestigkeit von 0,2—0,3 g/den und eine Trockenreißfestigkeit (65% rel. Feuchtigkeit und 21° C) von 0,6—0,7 g/den. Im trockenen Zustand ist der größte Teil der Bruchdehnung plastisch.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Wakeham, H.-Charlottesville, Virg., **Die Feinstruktur von Baumwollfasern aus Dichtemessungen.** (Text. Res. J. **19**, 595, 1949).

Die Dichtebestimmungen erfolgen mit Benzol, Dioctylphthalat und Quecksilber, wobei mit wachsendem Druck Grenzwerte erhalten werden. Benzol ergibt die höchste Dichte (1,511—1,570), was darauf hindeutet, daß die Weite der Poren etwa von der Größe des Benzolmoleküls ist. Wird die Faser in Stückchen von 1 mm Länge zerschnitten, so werden höhere Werte für die Dichte erhalten.

Es errechnen sich Hohlräume in mm^3/g z. B. für zerschnittene (Upland)-Baumwollfaser: 18 in Benzol, 19 in Dioctylphthalat, 47 in Quecksilber; für zerschnittene Viskosekunstseidefaser: 31 in Benzol, 30 in Dioktylphthalat, 33 in Quecksilber. Für eine feinere (Wilds) Baumwolle in einem besseren Reifestadium ergeben sich erhebliche Differenzen zwischen Benzol (14) und Dioktylphthalat (25); noch größer sind die Unterschiede in präparierter Absorptionsbaumwolle. Die Werte für die Hohlräume betragen nur einen Bruchteil derjenigen, die von Magne, Portas und Wakeham (J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1896, 1947) aus dem Gewicht gefrorener nasser Zellulosefasern ermittelt worden waren, was auf eine Erweiterung der Poren und Hohlräume durch das leicht und tief eindringende Wasser zurückgeführt wird.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P. H.-Utrecht, **Untersuchungen der Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von Mantel und Kern bei Viskose-Reyon.** (Text. Res. J. **20**, 553, 1950).

Die Untersuchungen von Elöd und Fröhlich (Mell. Textilber. **27**, 103, 1946 und Text. Res. J. **18**, 487, 1948) über den radialen Aufbau von Zellulosefasern wurden nachgeprüft und im wesentlichen bestätigt. In Übereinstimmung mit Elöd werden die besten Ergebnisse beim Anazetylieren der lufttrockenen Fasern erzielt. Bei Variation der Azetylierungsbedingungen zeigt sich, daß auf Säure als Katalysator nicht verzichtet und daher ein Abbau nicht vermieden werden kann. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle stimmt die mittels der Beziehung $d = [1/3\ (n_\parallel + 2n_\perp) - 1]/0{,}357$ aus dem Brechungsindex n berechnete Dichte d gut mit der direkt gemessenen überein; sie wird als verläßlicher als diese angesehen. In allen untersuchten Fällen nimmt die Doppelbrechung gegen die Fasermitte hin ab, was bei zwei Textilfasern mit dem Verlauf des röntgenographisch ermittelten Orientierungsfaktors parallel geht (wobei sich hauptsächlich die Orientierung der A_3-Ebene ändert); bei einer Cordfaser dagegen war dieser Faktor vom Abstand von der Fasermitte unabhängig. Im Gegensatz zu den Befunden von Elöd und Mitarbeitern wird ein Anwachsen der Dichte gegen das Faserzentrum hin gefunden. Der kristalline Anteil zeigt praktisch keine Unterschiede zwischen Mantel und Kern. Eine Abnormität der Photometerkurve des unbehandelten Cordfadens wird mit der besonderen Dicke des Fasermantels in Zusammenhang gebracht.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Morehead, F. F.-Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., **Zerteilung von Zellulosefasern mittels Ultraschall vor und nach Säurehydrolyse.** (Text. Res. J. **20**, 549, 1950). (4 S.).

Native sowie Hydratzellulosefasern werden 5 bis 60 Min., meist 15 Min. lang, mit kochender 2,5 n HCl-Lösung abgebaut und vor und nachher mit dem Elektronenmikroskop unter Zuhilfenahme aufgedampfter Metallschichten betrachtet. Während ohne Säureabbau bei nativen Fasern sowie solchen aus hochorientierter Hydratzellulose (Fortisan) besonders lange Fibrillen auftreten, entspricht (merkwürdigerweise: Der Ref.) die mittlere Länge der Bruchstücke, die nach dem Säureabbau erhalten werden und die als Kristallite angesprochen werden, der aus dem viskosimetrisch ermittelten Durchschnittspolymerisationsgrad zu errechnenden Länge (wobei freilich gelegentlich die beobachteten „Kristallit"-Längen, aus denen die mittlere beobachtete Länge errechnet wird, Höchst- und Niedrigstwerte aufweisen, die sich wie 1:2 oder gar fast wie 1:3 verhalten). Rekristallisationsvorgänge sollen am Zustandekommen der oben erwähnten merkwürdigen Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter mittlerer Teilchenlänge beteiligt sein.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Roseveare, W. E. und R. C. Waller-Richmond, Virg., **Ein dynamisch ausgeglichener Ermüdungsprüfer für Kunstseide-Reifen-Cord.** (Text. Res. J. **19**, 633, 1949).

Eine bifilar aufgehängte Cordprobe ist in der Mitte durch ein Gewicht belastet, dessen Erschütterung automatisch vermieden wird. Durch Exzenter werden die beiden Cordgarnenden abwechselnd in entgegengesetzter Richtung angezogen. Die logarithmisch über der Belastung aufgetragene Lebensdauer ergibt eine Gerade.

Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Schauenstein, E. u. E. Treiber, **Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Myosinfilmen durch Dehnung.** (Makromol. Chem. **4**, 91, 1949).

Es konnte qualitativ eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit gequollener Actomyosinfilme bei 10—30 proz. Dehnung beobachtet werden, welche einer sprunghaften Abnahme des Filmvolumens sowie einem Inkrement der optischen Absorption bei ca. 4000 mm^{-1} entspricht und gedeutet wird als Folge des Auftretens von Wasserstoffbrücken und der gleichzeitigen Enolisierung von Peptidbindungen, was zu einer dichteren Packung der Molekülketten und zu größerem Energieleitvermögen führt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Vieweg, R. und J. Moll-Darmstadt, **Fortschritte in der mikroskopischen Untersuchung von Kunststoffen.** (Kunststoffe **40**, 317, 1950). ($4^1/_4$ S.).

Die verschiedenen Methoden der mikroskopischen Untersuchung von Kunststoffen werden besprochen und die Mikrotomie und Präpariertechnik beschrieben. Abbildungen von weichgemachten Polyvinylchloridfolien mit dem Zeiß-Universalmikroskop „Ultraphot" sind wiedergegeben. Die Aufnahmen gestatten Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit der Folien, die Güte der Solvatbindung des Weichmachers, die Verteilung von Füll- und Farbstoffzusätzen und die Quelleigenschaften (keine Quellungsdoppelbrechung). Mit Hilfe eines bis 160° heizbaren Objektträgers wird der Gelierprozeß verfolgt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

d) Textilveredlung und Färberei

Gutmann, W., **Praktische Erfahrungen in der knitterfesten Ausrüstung.** (Textilber. **31**, 639, 1950). (5 Seiten).

Das Knittern ist nicht nur durch die chem. Struktur der Aufbauelemente der Faser bedingt, sondern ist auch von der mechan. Verarbeitung der Faser und anderen Funktionen abhängig. Zellulose-Kunstseiden, die bekanntlich einen niedrigen Polymerisationsgrad aufweisen, zerknittern leicht. Auch scheinen zwischen der Packungsdichte, dem Quellvermögen und dem Knittern Beziehungen zu be-

stehen. Die Zellulosefaser besitzt infolge ihrer linearen Aufbauelemente (der Kettenmolekeln) nur geringe Dehnbarkeit. Beim Biegen können die Mizellen nicht länger werden. Sie entfernen sich voneinander, werden in der neuen Lage durch Restvalenzen gebunden, und die Knitterfalten verbleiben im Gewebe. Daher lagert man amorphe Harze in die intermizellaren Zwischenräume ein. Dadurch werden die Mizellen festgehalten, solvatisierbare Gruppen blockiert, d. h. der Wasserzutritt und damit die Quellung verhindert und die Neigung zum Knittern vermindert. Mikroaufnahmen u. a. Abbildungen zeigen die Einlagerung der Kunstharze und ihren Nachweis in der Faser durch die Färbung mit einem Farbstoff, der nur von den Harzen aufgenommen wird. Für diese Ausrüstung eignen sich am besten gut quellbare Fasern. Vorher erfolgte andere Einlagerungen, wie Mattierung oder Färbung sind zu vermeiden. Die Einlagerung selbst erfolgt nur dann wirksam, wenn die Komponenten (meist Formaldehyd mit Melamin oder Äthylenimin) des Harzes oder ihr monomolekulares Kondensationsprodukt (Vorkondensat) in die Faser eindringen können. Erst in ihrem Innern darf die Polymerisation zum Harz erfolgen. Die einzuhaltenden Bedingungen sind eingehend besprochen, wobei auch die notwendigen Polymerisations-Katalysatoren, sowie der gefürchtete Fischgeruch (Abspaltung von Methylamin) erwähnt und die sachgemäße Trocknung, aber auch die ungünstige Beeinflussung der Lichtechtheit von Färbungen durch den Katalysator hervorgehoben werden.

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

Stevens, C. B., C. S. Whewell and R. K. Bradley-Leeds, **Die färberischen Eigenschaften chrombehandelter Wolle. I. Qualitative Versuche mit chrombehandelter Wolle bei verschiedenen pH-Werten.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 435, 1950). (rd. $3^1/_2$ S.).

Wolle, die mit sauren Natriumhypochlorit-Lösungen vorbehandelt wurde, zeigt gesteigertes Aufnahmevermögen für saure und Direktfarbstoffe sowie Chromfarbstoffe; wenn dagegen die Vorbehandlung in alkalischer oder neutraler Hypochloritlösung erfolgte, ist die Farbstoffaufnahme vermindert (jeweils bestimmt durch Vergleiche mit unbehandeltem Material im gleichen Bad). Es gibt also einen „kritischen p_H-Wert", bei welchem die Farbstoffaufnahme die gleiche ist wie bei unbehandelter Wolle (z. B. bei Eriochromcyanin R und Solochromorange GRS bei p_H 4). Bei basischen Farbstoffen ist unabhängig vom pH die Farbstoffaufnahme chlorbehandelter Wolle vermehrt. Der Versuch, die erhöhte Farbstoffaufnahme nach alkalischer Chlorbehandlung durch die Bildung saurer Gruppen anschließend an die Disulfidbrückenaufspaltung zu erklären, wird erschwert durch das umgekehrte Verhalten der Seide.

Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biochemie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Fiala, S. - Bethesda, MD. und Prag), **Polarographische und spektrophotometrische Studien über die photodynamische Wirkung von Fluoresceinfarbstoffen.** (Biochem. Z. **320**, 10, 1949).

Die Versuche zeigen, daß die adsorbierten Lichtquanten den jeweils aus Farbstoff und Substrat gebildeten Komplex als Ganzes aktivieren, und daß der aktivierte Komplex in Abhängigkeit von der Menge an gebundenem Farbstoff durch den gelösten Sauerstoff oxydiert wird. Durch die polarographisch und spektrophotometrisch nachgewiesene photodynamische Wirkung der Fluoresceinfarbstoffe auf Proteine wird die Bildung freier Sulfhydrylgruppen und eine Verstärkung der Absorption durch die aromatischen Aminosäuren des Eiweißmoleküls ausgelöst.

Schultze (Marburg)

Wöhlisch, E. - Illertissen/Bayern, **Ist das Thrombin ein spezifisches Ferment oder ein unspezifisches Fällungsmittel für Kolloide im Sinne Knüchels?** (Biochem. Z. **320**, 39, 1949).

Die Versuchsergebnisse Knüchels lassen sich nicht sicher reproduzieren. Keinesfalls können sie im Sinne Knüchels ausgelegt werden. Das Thrombin ist kein unspezifisches Fällungsmittel für kolloide organische und anorganische Lösungen oder Suspensionen, sondern nach Auffassung des Autors eine höchst spezifische Fibrinogen-Denaturase.

Schultze (Marburg)

Coronini, C. - Wien, **Eigentümlichkeiten der Methodik von Nervendarstellungen im Farbeinschluß.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 84, 1949).

An Präparaten des Bulbus olfactorius, peripherer Nerven und von einer neurogenen Appendizitis wird die Entstehung von Myelinfiguren in marklosem und -haltigem Nervengewebe bei Einschlußfärbung und wechselndem p_H in wäßrigen Lösungen saurer Indikatoren untersucht und gezeigt, daß Myelinformen aus dem Achsenzylinder, nicht aber den Markscheiden, hervorgehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Aberty, R. A. - Univ. Wisconsin, Madison, **Abhängigkeit des Durchschnittswertes der isoelektrischen Punkte verschiedener Plasmaproteine von der Ionenstärke.** (J. physic. coll. Chem. **53**, 114, 1949).

Die durch Alkoholfraktionierung aus menschlichem Plasma gewonnenen γ_1- und γ_2 -Globuline werden in der Elektrophoreseapparatur von Tiselius — allerdings unter Verwendung von luftblasenfreien Spezialelektroden — im p_H-Bereich 4—10 untersucht. Hierzu werden nur Puffer mit einwertigen Ionen, und zur Einstellung auf eine genügend hohe Ionenstärke wird NaCl als Ausgleichelektrolyt benutzt. Die isoelektrischen Punkte werden mit wachsender Ionenstärke nach der sauren Seite verschoben. Beispielsweise wird für γ_1-Globulin bei der Ionenstärke 0,01 ein I. P. von 6,5, bei der Ionenstärke 0,1 ein I. P. von 6,0 gefunden. Dieselben Ionenstärken ergeben bei γ_2-Globulin isoelektrischer Punkte von 8,2 und 7,2.

Das kristallisierte Rinderserumalbumin verhält sich bei elektrophoretischer Untersuchung im p_H-Bereich 5—7 als ein einheitlich zusammengesetzter Eiweißkörper. Die Elektrophorese bei p_H 4,15 in 0,15 m NaCl-Lösung führt jedoch zur Dissoziation in 3 Teilkomponenten, die 57%, 33% und 10% der Gesamtmenge ausmachen. Unter denselben Versuchsbedingungen treten bei kristallisiertem menschlichem Serumalbumin nur 2 Komponenten auf, deren Beweglichkeiten den Komponenten 1 und 3 des Rinderalbumins entsprechen. Der durchschnittliche I. P. beider Albumine liegt bei p_H 4,40 (0,15 m NaCl!).

Schultze (Marburg)

Helwig, G. und E. Menke-Göttingen, **Elektronenmikroskopie an Zellfortsätzen im menschlichen Zahnbein.** (Naturwiss. **36**, 281, 1949).

Die Befunde an Odontoblastenfortsätzen im Dentin ergeben wie an Muskel-, Kollagenfibrillen, Sarkolemm, Fibringerinseln und Nervenfasern Segmentierungen (hier senkrecht zur Achse dünne Segmente in regelmäßigem Wechsel mit dicken, wobei die große Periode zwischen dünnen 645, die kleine zwischen dicken 145 Å beträgt).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krajčinović, M.-Zagreb, **Bestimmung der Karboxylgruppen in hochmolekularen Stoffen mittels der Diammino-Reaktion.** (Arhiv kem. **20**, 122, 1948). (Kroatisch mit englischer Zusammenfassung).

Eine modifizierte Diammino-Reaktion wurde entwickelt, die eine Bestimmung der makromolekularen Substanzen ermöglicht, welche Karboxylgruppen in nativem Zustand (Pektine, Wachse, Harze) enthalten. Die Reaktion wird bei einigen histologischen und mikrobiologischen Bestimmungen Anwendung finden.

E. Matijević (Zagreb)

Schäfer, W., G. Schramm und E. Traub-Tübingen, **Untersuchungen über das Virus der atypischen Geflügelpest.** (Z. Naturforsch. **4b**, 157, 1949).

Das durch fraktionierte Zentrifugierung oder Fällung mit Ammonsulfat aus Eiflüssigkeit bebrüteter Hühnereier dargestellte Virus geprüfter Letalität und Hämagglutination wird auf Reaktion gegen Antiserum untersucht. Elektronenoptisch zeigt es in Wasser runde Form, in salzhaltigen Lösungen die eines mehr oder minder gestreckten Fadens, während Sedimentations- und Diffusionskonstanten in beiden Fällen nicht wechseln (Annahme einer Formänderung beim Präparieren auf der Trägerfolie).

Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A. und K. Mühlethaler-Zürich, **Über den Feinbau der Zellwand von Wurzelhaaren.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 257, 1949).

Die polarisations- und elektronenmikroskopisch untersuchte Wand der Mais-Wurzelhaare weist einen submikroskopischen, in die Pektin- oder Schleimschicht hinauswachsenden Zelluloseflaum auf. Die daneben vorhandene Zelluloseschicht hat, wie bei Zellen mit Spitzenwachstum zu erwarten, Fasertextur.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Philipsborn, E. v.-Oberstdorf (Allg.), **Untersuchungen über den Einfluß chemischer Stoffe auf die amöboide Beweglichkeit der Leukozyten im Quarzdeckglaspräparat.** (Mikroskopie [Wien]

Die amöboide Beweglichkeit weißer Blutzellen bei 37° (15—25 μ/Min.) wird durch physiolog. NaCl-Lösung (2—3), Honig (4—5), 20% Traubenzucker (bis zu völliger Lähmung) herabgesetzt; durch Natriumzitrat (30—48), Ameisensäure (30—43), Rivanol (bis 35), Prosplen (30—36) erhöht, während Normosal keine Veränderung hervorruft. Auch Malachitgrün lähmt bis zu Bewegungslosigkeit, Kongorot schwächer (etwa 5), während Akridinorange in Konzentrationen bis $^1/_{2000}$ normales Verhalten (bis 24), bei schwächerer Verdünnung Lähmung bis schließlich Absterben bedingt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stockinger, L.-Wien, **Fluoreszenz und Metachromasie.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 307, 1949).

Proben mit Knorpel und Geweben des weichen Gaumens (Gefrier- Paraffin- und Zelloidinschnitte) zeigen wie epitheliales Mucin und andere chromotrope Zellorte auch fluoreszenzmikroskopisch (Acridinorange) darstellbar sind; die Methodik ist einfach und erlaubt bei bestimmter p_H eine nach Intensität und Farbenfreudigkeit eindeutige Differenzierung der Präparate.

Pfeiffer (Bremen)

Klotz, I. M. und J. M. Urquhart-Univ. Evanston, Ill., **Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Puffereffekte.** (J. phys. coll. Chem. **53**, 100, 1949).

Im Gegensatz zum γ-Globulin zeichnet sich das Albumin des Rinderserums durch ein starkes Bindungsvermögen gegenüber dem monovalenten Anion des Methylorange und dem divalenten Anion des Azosulfathiazols aus. Das Ausmaß der Bindung läßt sich quantitativ verfolgen durch spektrophotometrische Bestimmung der Farbstoffkonzentration nach vorhergehender Differentialdialyse. Sie nimmt mit zunehmender Albuminkonzentration ab, wird aber durch Veränderungen des p_H bei gleicher Ionenstärke im physiologischen Bereich nicht beeinflußt. In schwach alkalischem Milieu nimmt die Bindung allmählich ab, um bei p_H 12 auf 0 herabzusinken. — Von den untersuchten Puffern wirken besonders die Phthalat- und Veronalpuffer, weniger stark Azetat-, Zitrat- und Bikarbonatpuffer und nur minimal Glykokoll- und Phosphatpuffer farbstoffverdrängend. Aber auch nicht puffernde Anionen wie Nitrate und Chloride verdrängen die organischen Farbstoffanionen aus ihrer Bindung an das Albumin.

Schultze (Marburg)

Granick, S. und K. R. Porter-New York, **Deutung der Chloroplastenstruktur beim Spinat mit Hilfe des Elektronenmikroskops.** (Amer. J. Bot. **34**, 545, 1947).

In den isolierten Chloroplasten werden 40—60 in einem protoplasmatischen Stroma eingebettete Grana von Scheibenform, einem Durchmesser von 6000 Å und einer Dicke von 800 Å gefunden. Nach Extraktion mit wasserfreiem Methanol bleibt ein wohl aus Protein gebildeter Rückstand von kaum der halben Masse übrig; ein Chlorophyll-Eiweißkomplex ist danach schwer vorstellbar, wenn nicht Chlorophyll im Überschuß gebildet wird und nur der an Eiweiß gebundene Anteil funktionstüchtig ist. (Vgl. auch Kausche und Ruska, Naturwiss. **28**, 303 1940).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Newcomer, H. und R. H. Wallace, **Durch Ultraschallwellen hervorgerufene Chromosomen- und Kernveränderungen.** (Amer. J. Bot. **36**, 230, 1949).

Meristeme der Wurzelspitzen von Narcissus ergeben bei Beschallung (1—60 Sek.) mit 400 kHz eines piezoelektrischen Quarzoszillators zwischen Intensität und Dauer der Behandlung eine anscheinend lineare Beziehung. Die Reichweite des Ultraschalls ist aber in Pflanzengeweben nur gering, indem dicht hinter abgetöteten Meristemen Seitenwurzeln entspringen können. Kürzere Einwirkungszeiten und geringere Dosen führen oft zu lokalen Hypertrophien.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Purr, A.-Inst. für Lebensmitteltechnik, München), **Über Aktivierung des Kathepsins und Papains durch Follikelhormon.** (Biochem. Z. **320**, 74, 1949).

Östradiolbenzoat vermag Rohextrakte von Kathepsin und Papain zu aktivieren. Da das Östradiolbenzoat Disulfide zu SH-Verbindungen reduziert, wirkt es vermutlich durch Freilegung von Cystein aus im Reaktionsmilieu vorhandenem Cystin.

Schultze (Marburg)

Baumann, R.-Wien, **Epitheldegeneration und basophiles Kolloid in der Schilddrüse des Schweines beim hypothyreotischen Zwergwuchs.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 16, 1949).

Wie beim Menschen kommen auch hier Desquamationen des Follikelepithels mit gewissen morphologischen und färberisch darstellbaren Veränderungen vor; doch ist die Berechtigung, die vorwiegend basophilen Stoffe als „Kolloid" zu bezeichnen (vielleicht als besondere Stoffart?) durch nichts belegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Vonwiller, P. und F. Brumann-Rheinau, **Zur Frage der färberischen Darstellung der Erythrozyten-Membran.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 22, 1949).

Die mit Trypanblau, Nigrosin und alizarinsaurem Na darstellbare Membran zwischen Stroma und Blutserum ist trotz geringer Dicke (eine Größenordnung unter mikroskopischer Auflösbarkeit) real, nämlich elektronenmikroskopisch nachweisbar, und nicht eine Täuschung durch Niederschlagsbildung der Farbstoffe.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Waldheim, W.-Wien, **Differentialfärbung mit Rhodamin B.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 46, 1949).

Die bei Blättern von Carex und anderen Cyperaceen und Juncaceen zum Unterschied von Gramineen sich findenden, durch Chemismus, Größe und Form ausgezeichneten Gerbstoffidioblasten zeigen irreversible Bindung des Farbstoffes durch Gerbstoffkomponenten des Zellsaftes; beim Absterben werden durch letztere die Zellwände gegerbt und daher durch Rhodamin gefärbt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Brenner, S.-Johannesburg, **Die Darstellung von Oxydo-Reduktionssystemen an Mitochondrien intakter Rattenlymphozyten durch Supravitalfarbstoffe.** (S. Afr. J. Med. Sci. **14**, 13, 1949).

Die durch KCN-Lösungen und anaerobionte Bedingungen hervorgerufene Reduktion der Supravitalfärbung mit Janusgrün ($^1/_{10\,000}$) und Methylenblau ist nach Auswaschen mit Lockescher Lösung reversibel (wohl wegen Entstehung des Dehydrogenasesubstrats und nachfolgender Gleichgewichtswirkung des Farbstoffes) und tritt nach Zusatz von 0,1% Milchsäure erneut ein [Versuche R. J. Ludfords (Arch. exper. Zellforsch. **17**, 339, 1935) jetzt durch gemessene Redoxpotentiale interpretiert]. Aus den Versuchen wird geschlossen, daß auf Mitochondrien Oxydase (Cytochrom) und Dehydrogenase (Milchsäure) lokalisiert sind [Stütze der Ergebnisse von Zentrifugierversuchen J. F. Danielis: Nature (London) **157**, 755, 1946].

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Eisenstark, A. und G. L. Clark-Urbana, Ill., **Elektronenmikrophotographien von mit Röntgenstrahlen behandelten Zellen von Escherichia coli.** (Science **105**, 553, 1947).

Die durch Röntgenbestrahlung ungeteilt bleibenden und dadurch verlängerten Zellen ergeben durch geringere Dichte an manchen Stellen Aufhellungen, die fast zu Querbrüchen führen. Es soll das sonst zur Teilung führende Enzym durch Bestrahlen zerstört sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Schümmelfeder, N. u. K.-B. Pfennings-Münster, **Die histologische Färbung mit dem Fluorochrom dioxypyrendisulfosaures Natrium.** (Mikroskopie [Wien] **4**, 202, 1949).

Nur Nierengewebeschnitte aus sauren Farblösungen (pH 4,6—6,4) werden angefärbt, vom unfixierten oder in Formalin, Alkohol oder nach Carnoy fixierten Geweben folglich nur undissoziierte Farbstoffmolekeln aufgenommen und gespeichert. Die Speicherung ist eine Adsorption, doch bleibt unentschieden, ob Elektro- oder van der Waalssche Adsorption vorliegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Auhagen, E. und C. Kollstede-Wuppertal-Elberfeld, **Wirkungsablauf von Vitamin D_2 und D_3 bei oraler und parenteraler Stoß-Behandlung.** (Z. Naturforsch. **4b**, 219, 1949).

Der bei Ratten täglich von oral dargebotenem Depot abgegebene Anteil der qualitativ übereinstimmend wirkenden Vitamine klingt nach einer Exponentialfunktion ab. In kolloider Suspension intravenös verabfolgtes Vitamin wirkt wie orale Gabe, in öliger Lösung intramuskulär oder subkutan zugeführtes wird langsam, aber gleichmäßig ausgeschüttet, müßte also therapeutisch gegen Rachitis vorzuziehen sein, wenn die Tierversuche als parallel angesehen werden könnten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kölbel, H.-Hannover, **Zur Kenntnis und kataphoretischen Bestimmung des isoelektrischen Punktes einiger Bakterien.** (Z. Naturforsch. **4b**, 145, 1949).

Nach Neutralisieren störender Grenzflächenladung durch Absättigen mit geeigneten basischen Vitalfarbstoffen (bes. mit dem vitales Verhalten kontrollierenden Fluorochrom Acridinorange) wird wie früher bei Saccharomyces (ebendort **2b**, 382 [1947]; **3b**, 442 [1948]) jetzt bei Bakterien, nur im Kardioid-Dunkelfelde, kataphoretisch der IEP ungeschädigter Objekte ermittelt, der wesentlich höher als bei geschädigten liegt. Charakteristische Verschiebungen ergeben sich beim Fixieren mit Chromessigsäure, mit Alkohol oder durch Erhitzen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Raub, E. und W. Plate-Schwäbisch-Gmünd, **Das Verhalten gepreßter binärer Gemische von Gold- und Silberpulvern mit anderen Metallpulvern beim Sintern.** (Z. Metallkunde **40**, 200, 1949).

Untersucht wird das Verhalten bei 7000 kg/cm² gepreßter Pulvermischungen von Gold mit Silber,

Kupfer, Nickel und von Silber mit Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Eisen und Nickel beim Sintern. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung, auf Widerstandsbestimmungen, Härtebestimmungen, Röntgen-Feinstrukturanalysen, mikroskopische Gefügeuntersuchungen sowie vereinzelt Dichtebestimmungen. Wenn keine Reaktionen zwischen den beiden Metallen stattfinden, treten gegenüber den reinen Metallen keine Besonderheiten auf. Reagieren die Pulverkomponenten aber miteinander, prägt sich die Bildung von Mischkristallen oder intermediären Phasen in einer sprunghaften Zunahme der Ausdhenung aus. Gefügeuntersuchungen, Feinstrukturaufnahmen und Widerstandsänderungen geben ein gleiches Bild von den Zustandsänderungen.

Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Hansmann, G. u. H. Pietsch-Göttingen. **Elektronenmikroskopische Abbildung von Membranfilteroberflächen.** (Naturwiss. **36**, 250, 1949).

An den wabennetzigen Zsigmondyschen Filtern werden nach dem soeben von G. Helwig verbesserten Abdruckverfahren Aufnahmen gemacht, welche im Wabeninnern einen mittleren Porendurchmesser von 0,15 bis 1 μ, im Wabenrande von 0,04 bis 0,5 μ ergeben. Für gleichmäßige Porengröße ist also ein wabennetzfreier Aufbau der Filter anzustreben. Weitere kolloidchemische Ergebnisse werden in der Dissert. (T. H. Hannover) von Pietsch angekündigt.

Pfeiffer (Bremen)

Rzymkowski, J.-Zagreb, **Titan (III)-Oxalat als photographischer Entwickler.** (Arhiv kem. **20**, 26, 1948). (Original deutsch).

Der Titan (III)-Oxalat-Entwickler nach J. Rzymkovski ist dank seiner stabilen und farblosen höheren Oxydationsstufe ein für die Erforschung der chemischen Vorgänge bei der photographischen Entwicklung brauchbares Modell. Er wird elektrometrisch und sensitometrisch untersucht. Sein Ansatz erfolgt durch Mischen einer Lösung von Kaliumoxalat mit Titantrichlorid, wobei die Reihenfolge des Mischens zu beachten ist. Der Entwickler ist sehr pH-empfindlich und arbeitet am besten bei einer pH = 1. Es wird eine große Reihe organischer Verbindungen daraufhin untersucht, wie sie die photographischen Eigenschaften des Entwicklers verändern. Eine kleine Zahl ist imstande, den Entwicklungsvorgang zu beschleunigen und die Gradationskurve in ihrem Endstück zu versteilern. Der Titan-(III)-Oxalat-E., der sonst ein „Tiefen"-entwickler ist, wird durch diese Zusätze (Methylviolett, Neutralrot, Auramin u. a.) zum „Oberflächen"-entwickler. Schwächt man die in Gegenwart von Rhodamin, Auramin etc. entwickelten Schichten ab, so hinterbleiben sog. Restbilder von roter, brauner bzw. gelber Farbe. Bei entsprechender Farbstoffkonzentration und genügend lang ausgedehnter Entwicklung kann man auf diese Weise farbige Bilder bekommen. Eine theoretische Deutung der Erscheinung ist gegeben.

E. Matijević (Zagreb)

Seeliger, R., **Über die Präpariertechnik des Abdruckverfahrens zur übermikroskopischen Oberflächendarstellung und Rauhigkeitsmessung.** (Metalloberfl. **A 3**, 181, 1949).

Verf. gibt einen Überblick über die für das Abdruckverfahren der Übermikroskopie anzuwendenden Präpariertechniken. Beschrieben werden die Form des Objektträgerplättchens, wie es sich für das elektrische AEG-Übermikroskop besonders bewährt hat, das Aufbringen des Oberflächenabdruckes auf das Trägerplättchen und die Präpariertechnik im einzelnen: Die Oxydabdrucke, die Aufdampfschichten als einfachere Verfahren, die einzelnen Arten des Matrizen-Abdruckverfahrens (Prägeabdruckverfahren, Silbergalvano-Lackabdruckverfahren, organische Matrizen mit Aufdampfschichten), die Doppelschichtabdrücke und schließlich die Rauhigkeitsmessung.

Peters (Hagen)

Kinder, E., **Die Entwicklung der Elektronenmikroskopie in den USA.** (Grenzgeb. Med. **2**, 54, 1949).

Die Übersicht führt auch die neuesten RCA-Apparaturen und neue Mikrographien vor und ist schon als Ergänzung zu dem Übersichtsreferat H. Mahls über die Elektronenmikroskopie in Deutschland (ebendort **1**, 177, 1948) wichtig.

Pfeiffer (Bremen)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 120 und 121 (1951)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht, **P. S.** = Patent-Sammelber., **W. K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **Dk.** = Diskussionsbemerkung bei der Marburger Disk.-Tagung (Bd. 120). Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**120** oder **121**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abadie, P. u. a., s. P. Girard
Alberty, R. A., Plasmaproteine. R. **121**, 181
Arthur, J. C. und H. G. Many, Baumwollsamenproteinfaser. R. **121**, 179
Asperger, S., Gelatine. R. **121**, 175
Auerbach, R., Die Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen und für Atomkerne. **W. K. 121**, 162
Auerbach, R., Über elektrokinetische Transformation. **W. K. 121**, 162
Auhagen, E. und C. Kollstede, Vitamin D_2, D_3. R. **121**, 183

Baccaredda, M., s. G. Natta
Baldwin, F. P., Yerzley-Oszillograph. R. **121**, 115
— Chromatographie. **T. 121**, 92

Barrer, R. M., Diffusion in Elastomers. (Diffusion in Elastomeren). **O. 120,** 177
— **Dk. 120,** 158, 187, 188, 189
— Zeolithe. R. **121,** 108
Barton, D. H. R. und M. Mugdan, Vinylchlorid. R. **121,** 174
Bate-Smith, Chromatographie, **T. 121,** 93
Baumann, R., Schilddrüse. R. **121,** 183
Beauvalet, G. und G. Champetier, Adipinsäure-Hexamethylendiamin. R. **121,** 177
Becker, W., s. E. Konrad
Beek, O., J. W. Givens und A. W. Ritschie, Adsorption von H_2O. R. **121,** 110
Bell, R. P., J. N. Brönstedt. R. **121,** 108
Belmas, R., Kautschuk. R. **121,** 116
Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. B. **121,** 104
Bersin, Th. und I. Loheyde, Austausch-Adsorptionen. R. **121,** 172
Biard, C. C. u. a., s. L. R. Sperberg
Bigelow, M. H. u. a., s. H. R. Simonds
Boit, Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1923. B. **121,** 102
Borgin, K. und A. J. Stamm, Zellulose. R. **121,** 112
v. Borries, B., Die Elektronenmikroskopie, Einführung; Untersuchung ihrer Grenzen und Abriß ihrer Ergebnisse. B. **121,** 103
Boström, S., Kautschuk-Relaxation. R. **121,** 114
Bradley, R. K. u. a., s. C. B. Stevens
Braendle, H. A., R. K. Estelow und W. B. Wiegand, Ruß in Kautschuk. R. **121,** 114
Brenner, S., Lymphozyten. R. **121,** 183
Brenschede, W., **Dk. 120,** 20, 54, 67, 69, 70, 73, 74, 75, 99, 113, 137, 138, 176
Broadbent S. S. u. a., s. H. Kwart
Brumann, Fr., s. P. Vonwiller
Bückle, H. und A. Keil, Diffusion in Schichten. R. **121,** 173

Cady, G. H., s. G. H. Rohrbach
Castaneda, F., Saponinextrakte. R. **121,** 119
Champetier, G., Les molécules géantes et leurs applications. (Die makromolekularen Verbindungen und ihre Anwendungen). B. **121,** 96
Charbonnière, R. u. a., s. P. Girard
Chujo, K. u. a., s. N. Sata
Clark, G. L., s. A. Eisenstark
Cohen, A., Rationelle Metallanalyse. B. **121,** 102
Cole, E. H. u. a., s. D. Entwistle
Conwell, Y., G. P. Roeser und A. V. Tobolsky, Isoporen. R. **121,** 176
Coolidge, A. S., Jones-Ray-Effekt. R. **121,** 173
Coronini C., Nerven. R. **121,** 181

Daguerre de Oliveras, L., Elektrokapillarität. R. **121,** 120
D'Ans, J. und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. B. **121,** 105
Decker, P., **Dk. 120,** 99, 100
Dent, Chromatographie. **T. 121,** 93
Dierks, H. und H. Euler, Praktische Nomographie. B. **121,** 105
Donnet, J. B., **Dk. 120,** 114
Dyson, A., Weichmacher. R. **121,** 117

Ehringhaus, A., Das Mikroskop. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung. B. **121,** 104
Eisenstark, A. und G. L. Clark, Escherichia coli. R. **121,** 183
Elias, A., Blutgerinnung. R. **121,** 119
Elsden, Chromatographie. **T. 121,** 93
Emde, F., Quirlende elektrische Felder. B. **121,** 169
Endell, J., Ballclay. R. **121,** 108
Entwistle, D., E. H. Cole und N. S. Wooding, Zellulose I, II. R. **121,** 175
Erdmann, R., Galvanische Niederschläge. R. **121,** 173
Escard, J., J. Mering u. I. Perrin-Bonnet, Montmorillonit. R. **121,** 108
Estelow, R. K. u. a., s. H. A. Braendle
Euler, H., s. H. Dierks

Faasch, W., G. Rein und L. Koch, Metalloberflächen. R. **121,** 173
Fahnenbrock, M., s. S. Mennenöh
Farkas, A. und E. Passaglia, Styrolpolymerisation. R. **121,** 179
Fiala, S., Fluoresceinfarbstoffe. R. **121,** 181
Flory, P. J., N. Rabjohn und M. C. Shaffer. Kautschuk (Vernetzung). R. **121,** 176
Förster, Th., Fluoreszenzspektrum. R. **121,** 172
Foster, F. C., Methakrylsäuremethylester. R. **121,** 178
Fowler, R. H. und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics. (Statistische Thermodynamik). B. **121,** 98
Frey-Wyssling, A. und K. Mühlethaler, Wurzelhaare. R. **121,** 182
Fricke, R. und I. Leonhardt, Pufferlösung. R. **121,** 112
Fuchs, O., **Dk. 120,** 98, 114
Fuson, R. C., s. R. L. Shriner

Garner, E., Kristall-Wachstum. **T. 121,** 93
Gaudin, A. M. und F. W. Bloecher, Dodecylamin. R. **121,** 109
George, W., **Dk. 120,** 140
Girard, P., P. Abadie und R. Charbonniére, Makromoleküle. R. **121,** 118
Givens, J. W. u. a., s. O. Beek
Goldstein, K. R., **Dk. 120,** 54, 99, 139, 157
Goodloe, P. M., D. H. McMurtie und R. J. Van Nostrand, Zellulose als Füllstoff. R. **121,** 116
Gralén, N. und M. Kärrholm, Traganth. R. **121,** 111
Granick, S. und K. R. Porter, Chloroplasten. R. **121,** 182
Graulich, W., Hochmolekulare Fluorverbindungen. R. **121,** 178
Gruner, E., Tonminerale. R. **121,** 108
Guggenheim, E. A., s. R. H. Fowler
Gutmann, W., Knitterfestigkeit. R. **121,** 180

Haase, R., **Dk. 120,** 97, 100, 159, 188
Hansmann, G. und H. Pietsch, Membranfilteroberflächen. R. **121,** 184
Hart, E. J. und A. W. Meyer, Infrarot-Studien an Butadien- und Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten in 1,2- und trans 1,4-Bindung bei verschiedenen Temperaturen. R. **121,** 176
Hartsuch, B. E., Introduction to Textile Chemistry. (Einführung in die Textilchemie). B. **121,** 105
Haul, R., Benetzung. R. **121,** 110
Hauser, E. A., Elastomere. R. **121,** 114

Heintze, H., s. M. v. Stackelberg
Helwig, G. und E. Menke, Zahnfleisch. R. **121,** 182
Hengstenberg, J., **Dk. 120,** 20
Henrich, P. u. a., s. K. Kindler
Hentschel H., Kristall-Wachstum. Tagungsber. Disk. Far. Soc. London 1949. **T. 121,** 93
Hermann, C., **Dk. 120,** 16, 36
Hermans, P. H., Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege. **O. 120,** 3
— und W. Kast, Über den Streckvorgang bei künstlichen Zellulosefasern. **O. 121,** 21
— **Dk. 120,** 23
— Viskose-Reyon. R. **121,** 180
Hermansen, J. u. a., s. S. Lecannelier
Hershberger, A., s. V. L. Simril
Hess, R., **Dk. 120,** 14, 36, 114
Höchtlen, A., Polyurethane. R. **121,** 178
Hock, L., **Dk. 120,** 21, 57, 159
Hodgson, H. H., W. H. H. Norris und E. R. Ward., Diazo- u. Nitroverbdg. R. **121,** 109
Hoppe, J., Analytische Chemie. I und II. B. **121,** 169
Hosemann, R., **Dk. 120,** 13, 16, 19, 22, 36, 38, 115, 195
Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit. (Aminoverbindungen). **O. 121,** 121
Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze. B. **121,** 95
Huss, W. und H. H. Pfeiffer, Zellkern und Vererbung. B. **121,** 106
Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo, Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung. **O. 121,** 50

Jander, G. und H. Wendt, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. B. **121,** 168
Jänecke, E., Temperaturen und Drucke. B. **121,** 169
Jenckel, E., Das Transformationsintervall. **O. 120,** 160
— **Dk. 120,** 14, 22, 66, 69, 71, 73, 74, 81, 97, 113, 137, 138, 139, 159, 175, 176, 177, 196
Jordan, G. O., s. E. G. Partridge
Jost, W., **Dk. 120,** 1

Kahn, A., s. I. M. Kolthoff
Kanngießer, W., s. E. Pfeil
Kärrholm, M., s. N. Gralén
Karsulin, M., A. Tomic und A. Lahodny, Bauxite. R. **121,** 172
Kast, W., **Dk. 120,** 11, 12, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 38, 39, 53, 54, 56, 67, 69, 72, 80
— Orientierungszustände in Hochpolymeren. **O. 120,** 40
— s. P. H. Hermans
Katzbeck, W. J. und R. W. Kerr, Amylose-Komplexe. R. **121,** 175
Keller, A., **Dk. 120,** 20, 56, 70, 71, 74, 175, 177, 189
Kerker, M. und V. K. Mer, Schwefelhydrosole. R. **121,** 112
Kerr, R. W., s. W. J. Katzbeck
Kiessig, H., **Dk. 120,** 38, 56
Kinder, E., Elektronenmikroskopie in den USA. R. **121,** 184
Kindler, K., E. Schärfe und P. Henrich, Hydrierung von Ketonen. R. **121,** 172
Klotz, I. M. und Y. M. Urquhardt, Proteine. R. **121,** 182
Knappe, W., **Dk. 120,** 176, 196
Koch, R. A., Schlackenwolle. R. **121,** 118
Koch, L. u. a., s. W. Rein
Kölbel, H., Bakterien. R. **121,** 183
Kollstede, C., s. E. Auhagen
Kolthoff, I. M. und M. Youse, Emulsionspolymerisation. R. **121,** 177
— und A. Kahn, Kunstkautschuk/Ruß. R. **121,** 113
Konrad, E. und W. Becker, Kautschuk, synth. Tieftemp. R. **121,** 115
Kordes, E., **Dk. 120,** 140
Krajcinovic, M., Karboxylgruppen. R. **121,** 182
Kratky, O., Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen. **O. 120,** 24
— G. Porod und E. Treiber, Röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermans'schen Hydratzellulosefäden. **O. 121,** 1
— **Dk. 120,** 9, 11, 19, 20, 36, 37, 39, 53, 56, 66, 67, 69, 72, 73, 82, 100, 198
Kruse, E., Kunststoffe. R. **121,** 118
Kuhn, H., **Dk. 120,** 114, 133, 136, 137, 138
Kwart, H. H., S. Broadbent u. a., Vinylazetat. R. **121,** 177

Laloeuf, A., s. J. J. Trillat
La Mer, V. K., s. M. Kerker
Lange, H., Über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen. **O. 121,** 66
— Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen und der Benetzungsgeschwindigkeit. **O. 121,** 130
László, P., Beiträge zu den elektro-osmotischen Erscheinungen im Wechselfeld. **O. 121,** 157
Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 15. Mitt.: Zur Umsetzung von Baumwoll-Zellulose mit NaOH.
16. Mitt.: Zur Kenntnis der Baumwoll-Faser. **O. 121,** 33, 36
— Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 17. Mitt.: Die Dichte von Zellulosefasern.
18. Mitt.: Die Wärmetönung bei der Bildung der Zellulose-Hydrate I und III. **O. 121,** 135, 137
Lax, E., s. J. D'Ans
Lecannelier, S., J. Hermansen u. a., Blutgerinnung. R. **121,** 119
— E. Vivaldi u. a., Blutgerinnung. R. **121,** 119
Leuchs, O., **Dk. 120,** 98
Leonhardt, I., s. R. Fricke
Levi, Chromatographie. **T. 121,** 93
Leyton, G., s. C. Lobo Onell
Lindberg, J., s. E. H. Mercer
Lobo Onell, C. und G. Leyton, Proteinämie. R. **121,** 119
Loheyde, I., s. Th. Bersin
Long, W. T., Humus. R. **121,** 120
Louriet, L. und H. Salas, Algarobillatannin. R. **121,** 119
Löwe, F., Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. B. **121,** 104
Lundstedt, O. W., s. J. McGavack

Macher, L., Biologische Brennerei-Betriebskontrolle. B. **121,** 106
Martin, Chromatographie. **T. 121,** 92
Marvel, C. S. und J. L. R. Williams, Butadienpolymerisate. R. **121,** 176

Matthes, A., **Dk. 120,** 139, 196
McGavack, J. und O. W. Lundstedt, Kautschuk. R. **121,** 177
McMurtie, D. H. u. a., s. P. M. Goodloe
Mehlo, W. u. a., s. G. F. Hüttig
Melville, H. W., s. G. W. Youngson
Menke, E., s. G. Helwig
Mennenöh, S. und M. Fahnenbrock, Über elektromikroskopische Abbildung lebender Zähne mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens. **O. 121,** 155
Mercer, E. H., J. Lindberg und B. Philip, „Subcutis". R. **121,** 119
Meskat, W., **Dk. 120,** 12, 20, 38, 54, 74, 75, 97, 111, 114, 157, 195, 197
Meyer, K. H., **Dk. 120,** 9, 24
Michel, K., Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops. I. B. **121,** 104
Mittag, **Dk. 120,** 71, 73
Mohr, R., Zellulosenitrate. R. **121,** 112
Moll, J., s. R. Vieweg
Möllenstedt, G., Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie in Paris vom 14. bis 22. Sept. 1950. **T. 121,** 163
Möller, F. A., Stärkeprodukte. R. **121,** 175
Morehead, F. F., Zellulose, Ultraschall. R. **121,** 180
Mott, F., Kristall-Wachstum. **T. 121,** 93
Mugdan, M., s. D. H. R. Barton
Müller, F. H., Leitung der Diskussions-Tagung (Marburg 1950) über festen Zustand hochpolymerer Substanzen. **T. 120,** 1
— Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung. **O. 120,** 119
— **Dk. 120,** 1, 10, 24, 54, 57, 70, 71, 72, 73, 74, 81, 83, 94, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 112, 113, 115, 137, 138, 139, 140, 156, 157, 187, 188, 190, 194, 196
— Die Abschätzung thermodynamischer Kenngrößen, insbesondere bei binären Lösungen, aus dielektrischen Messungen. **W. K. 121,** 79
Mullins, L., Ruß im Gummi. R. **121,** 113
Mumford, S. A. und J. W. C. Phillips, Aliphatische Verbindungen. R. **121,** 108
Münster, A., Quellung. **O. 120,** 141
— **Dk. 120,** 14, 97, 157, 158, 159, 175, 188, 197
— Nitrozellulose. R. **121,** 118

Nath Saxena, P., s. S. Prakash
Natta, G. und M. Baccaredda, Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren. **O. 120,** 190
— **Dk. 120,** 193, 194, 195, 196, 197, 198
Neal, A. M., Neopren. R. **121,** 115
Neugebauer, Th., **Dk. 120,** 83
Newcomer, H. und R. H. Wallace Chromosomen. R. **121,** 182
Newns, A. C., Wasserdampf-Durchtritt. R. **121,** 109
Nielsen, A., **Dk. 120,** 97, 175, 195
Nikuradse, A. und R. Ulbrich, Das Zweistoffsystem Gas-Metall. Physikalisches Verhalten. B. **121,** 170
Nitzsche, S., **Dk. 120,** 176
Nostrand, van R. J. u. a., s. P. M. Goodloe
Nowak, P., Silikone. R. **121,** 115

Okuyama, H. u. a., s. N. Sata
Owen, H. P., Acryl-Gummiarten. R. **121,** 116

Pabst, F., Kunststoff-Taschenbuch. B. **121,** 102
Partridge, E. G., Chromatographie. **T. 121,** 93
— und G. O. Jordan, Plastisole. R. **121,** 117
Passaglia, E., s. A. Farkas
Patterson, Chromatographie. **T. 121,** 93
Pawlowski, J., **Dk. 120,** 112, 197
Peterlin, A., Kohärente Lichtstreuung im festen Körper. **O. 120,** 75
— **Dk. 120,** 70, 72, 80, 81, 82, 195, 196
Pfeiffer, H. H., Chromosomen. R. **121,** 119
— **Dk. 120,** 65, 66, 67, 73, 116, 175
— s. W. Huss
Pfeiffer, J. Ph., The Properties of Asphaltic Bitumen. (Die Eigenschaften der Asphalt-Bitumen). B. **121,** 171
Pfeil, E. u. W. Kanngiesser, Polarographische Charakterisierung hochmolekularer Naturstoffe. **W. K. 121,** 77
Pfennings, K. B., s. N. Schümmelfelder
Philip, B. u. a., s. E. H. Mercer
Philippoff, W., Mizellen und Röntgenstrahlen. R. **121,** 111
Phillips, J. W. C., s. S. A. Mumford
Philipsborn, E. v., Leukozyten. R. **121,** 182
Pibarot, R., s. M. Riou
Pietsch, H., s. G. Hansmann
Plate, W., s. E. Raub
Plesch, P. H., Isobutylen. R. **121,** 178
Polley, M. H. u. a., s. W. D. Schaeffer
Popp, G. E. u. a., s. L. R. Sperberg
Porod, G. u. a., s. O. Kratky
Prakash, B., s. R. Schuhmann, jr.
Prakash, S. und Prem Nath Saxena, Viskositätsänderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentration. **O. 121,** 147
Primak, W. L., s. L. A. Quarterman
Purr, A., Follikelhormone. R. **121,** 183

Quarterman, L. A. und W. L. Primak, Kalium. R. **121,** 173

Rabjohn, N. u. a., s. P. J. Flory
Ramsauer, R., Freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit von Glas. **O. 121,** 71
Ramsay, Chromatographie. **T. 121,** 93
Raub, E. und W. Plate, Metallpulver. R. **121,** 183
Rauen, H. M. und L. Wolf, Glutaminsäure. R. **121,** 109
Rein, G. u. a., s. W. Faasch
Reinecke, H., **Dk. 120,** 74, 102
Reiner, M., Deformation and Flow, an Elementary Introduction to theoretical Rheology. (Deformation und Fließen, eine elementare Einführung in die theoretische Rheologie). B. **121,** 100
Reitstötter, J., Zum derzeitigen Stand des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechtes in Deutschland. **P. B. 121,** 88
Reppe, W., Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Azetylens und Kohlenoxyds. B. **121,** 96
Ribeiro de Arruda, P., Ultraschallerzeuger. R. **121,** 120
Rimington, Chromatographie. **T. 121,** 93
Riou, M. und R. Pibarot, Chlorkautschuk. R. **121,** 176
Robinson, H. A., Highpolymer physics. (Physik der Hochpolymeren). B. **121,** 95
Rohrback, G. H. und G. H. Cady, Perfluorpentane. R. **121,** 172
Römpp, H. Chemie-Lexikon. B. **121,** 101
Rosevare, W. E. und R. C. Waller, Ermüdungsprüfer. R. **121,** 180

Rossini, F. D., Chemical Thermodynamics. (Chemische Thermodynamik). B. **121,** 169
Rühle, R., Das Elektronenmikroskop. B. **121,** 103
Ruhstaller, R. E., s. M. Tschapek
Rzymkowski J., Photographischer Entwickler. R. **121,** 184

Sager, S. A., Grenzflächenuntersuchungen. R. **121,** 173
Salas, H., s. L. Louriet
Salomon, G., Kautschuk. R. **121,** 115
Sanger, Chromatographie. **T. 121,** 93
Sata, N., H. Okuyama und K. Chujo, Über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol. VIII. Mitt. Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide. **O. 121,** 46
Schaeffer, W. D., M. H. Polley und W. R. Smith, Ruße. R. **121,** 109
Schäfer, W., G. Schramm und E. Traub Virus, Geflügelpest. R. **121,** 182
Schauenstein, E. u. E. Treiber, Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Myosinfilmen durch Dehnung. R. **121,** 180
Scheele, W. und Th. Timm. Über die Anwendung der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel in der Rheologie. **O. 121,** 140
— —, Über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Nicht-Newtonschen Fließens bei Kettenpolymerisaten und ihrem Einfrierbereich. **O. 121,** 144
— —, Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten. **O. 120,** 103
— **Dk. 120,** 111, 112, 113, 114, 116, 118, 119, 175, 176
Schimmels, M., s. P. Tust
Schmelzer, Chr., **Dk. 120,** 101, 138
Schmid, G., **Dk. 120,** 193, 194, 195, 196, 197
Schmidt, G., Zur viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung. **O. 121,** 151
Schmidt, P. und K. Stoeckhert, Weichmacherprobleme. R. **121,** 117
Scholberg, H. H., Oberflächenaktive Substanzen. R. **121,** 110
Schramm, G. u. a., s. W. Schäfer
Schuhmann, R., jr. und B. Prakash, Flotation. R. **121,** 120
Schultze, K., Die Benetzbarkeit und einige Methoden zu ihrer Messung. **O. 121,** 57
Schumb, W. C. und A. J. Stevens, Siliciumtetrachlorid. R. **121,** 108
Schümmelfelder, N. und K. B. Pfennings, Die histologische Färbung mit dem Fluorochrom dioxyprendisulfosaures Natrium. R. **121,** 183
Scott-Blair, G. W., **Dk. 120,** 118
Seeliger, R., Abdruckverfahren. R. **121,** 184
Selwood, P. W., M. Ellis und Ch. F. Davis, jr., Paramagnetische Oxyde. R. **121,** 111
Shelburne, T. E. und R. L. Sheppe, Gummi bei Straßenbau. R. **121,** 116
Sheppe, R. L., s. T. E. Shelburne
Shriner, R. L. und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds. (Die systematische Identifizierung organischer Verbindungen). B. **121,** 170
Simonds, H. R., A. J. Weith und M. H. Bigelow, Handbook of Plastics (Handbuch der Plastischen Massen). B. **121,** 171
Simril, V. L. und A. Hershberger, Gasdurchlässigkeit von Filmen. R. **121,** 119
Sippel, A., **Dk. 120,** 20, 74, 99, 136, 158, 194
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. B. **121,** 101
Smekal, A., **Dk. 120,** 13, 23, 67, 80, 81, 82, 111, 112, 116, 117, 176, 189
Smith, W. R. u. a., s. W. D. Schaeffer
Sommerfeld, A., Vorlesungen über theoretische Physik. III. Elektrodynamik. B. **121,** 98
Späth, W., Gummi-Prüfmethoden. R. **121,** 115
Spenn, W. S., High Polymer Chemistry. (Chemie der Hochpolymeren). B. **121,** 170
Sperberg, L. R., G. E. Popp und C. C. Biard, Ruß in Kautschuk. R. **121,** 114
v. Stackelberg, M. und H. Heintze. Grenzflächenspannung. R. **121,** 173
Stäger, Allgemeine Werkstoffkunde. B. **121,** 101
Stamm, A. J. und H. Tarkow, Zellulose-Fasern. R. **121,** 118
— s. K. Borgin
Staude, H., Physikalische Chemie. Taschenbuch. 2. Band. B. **121,** 100
Steurer, E., **Dk. 120,** 21, 57
Stevens, A. J., s. W. C. Schumb
Stevens, C. B., C. S. Whewell und R. K. Bradley, Wolle. I. R. **121,** 181
Stockinger, L., Fluoreszenz. R. **121,** 182
Stoeckhert, K., s. P. Schmidt
Stuart, H. A., Optische Anisotropie — Orientierung — kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern. **O. 120,** 57
— **Dk. 120,** 14, 56, 57, 66, 68, 73, 74, 80, 81, 82, 98, 102, 157, 159, 175, 196, 197
Sully, B. D., Vinylverbindungen. R. **121,** 178
Swatlow, G., Glasfäden. R. **121,** 118
Synge, Chromatographie. **T. 121,** 93

Tarkow, H., s. A. J. Stamm
Taylor, H. S., Katalytische Systeme. R. **121,** 111
Teichmann, H., Einführung in die Quantenphysik. B. **121,** 97
Teichner, S., Montmorillonit. R. **121,** 108
— Kieselgur. R. **121,** 111
Tezak, B., Kopräzipitation. R. **121,** 172
— E. Matijevic und K. Schulz, Elektrolytkoagulation der Silberhalogenide und die Wo. Ostwaldsche Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie. R. **121,** 173
Theimer, O., Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien. **O. 121,** 54
— u. a., s. G. F. Hüttig
Thiele, H., Tagungsbericht: Biochemical Society Nr. 3 (London Oktober 1948): Partition Chromatography.(Trennungs-Chromatographie). **T. 121,** 92
Thinius, K., Polyvinylchlorid. R. **121,** 178
Throdahl, M. C., Benzothiazyldisulfid. R. **121,** 112
Thunaes, A. und R. Spedden, Schwere-Flotation. R. **121,** 120
Timm, T., s. W. Scheele
Traub, E. u. a., s. W. Schäfer
Treiber, E. u. a., s. O. Kratky
— s. E. Schauenstein
Trillat, J. J. u. A. Laloeuf. Silberjodid-Rauch. R. **121,** 174
Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller, Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols. **O. 121,** 74

Tust, P. und M. Schimmels, Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. I. B. **121,** 101

Ulbrich, R., s. A. Nikuradse
Umstätter, H., Strukturmechanik. Ein Beitrag zur Physik der Kolloide. B. **121,** 99

Vering, F., Medizinische Chemie. B. **121,** 106
Veil, S., Periodische Füllungen. R. **121,** 174
Vial, A., Latexfäden. R. **121,** 179
Vieweg, R. und J. Moll, Kunststoff-Mikroskopie. R. **121,** 180
Vivaldi, E., s. S. Lecannelier
Vogel, H., Sulfitzellstoff-Ablaugen. B. **121,** 105
— Die Bierhefe und ihre Verwertung. B. **121,** 106
Vonwiller, P. und Fr. Brumann, Erythrozyten. R. **121,** 183

Waeser, B., Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren. **P. B. 121,** 81
— Flüssigkeitsfiltration. **P. B. 121,** 165
Wagner, K. W., Das Molekül und der Aufbau der Materie. B. **121,** 97
Wakeham, H., Baumwollfasern. R. **121,** 179
Waldheim, W., Färbung Rhodamin B. R. **121,** 183
Wallace, R. H., s. H. Newcomer
Weith, A. J. u. a., s. H. R. Simonds
Wendt, H., s. G. Jander
Wesson, L. G., Tables of Electric Dipole Moments. (Tabelle elektrischer Dipolmomente). B. **121,** 100
Westphal, U., P. Gedigk und F. Meyer, Serumeiweiß. R. **121,** 109
Whewell, C. S. u. a., s. C. B. Stevens
Wiegand, W. B. u. a., s. H. A. Braendle
Woebcken, W., **Dk. 120,** 99
Wöhlisch E., Thrombin. R. **121,** 181
Wolf, K., **Dk. 120,** 82, 96, 98, 133, 137
Wolf, L., s. H. M. Rauen
Würstlin, F., Dielektrische Erscheinungen. **O. 120,** 84
— **Dk. 120,** 94, 97, 98, 99, 102, 176
Wyckoff, R. W. G., Electron Microscopy. (Elektronen-Mikroskopie). B. **121,** 103
van der Wyk, A. J. A., **Dk. 120,** 9

Youngson, G. W. und H. W. Melville, Superester. R. **121,** 179
Youse, M., s. I. M. Kolthoff

Zahn, H., Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mitt. **O. 121,** 39
Zapf, F., Über die K_m-Werte von Zellstoffnitraten und Zellstoffen. R. **121,** 112

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 120 und 121 (1951)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht **PS.** = Patent-Sammelber., **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **Dk.** = Diskussionsbemerkung bei der Marburger Disk.-Tagung (Bd. 120). Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**120** oder **121**) an, die zweite die Seitenzahl

Abdruckverfahren, Seeliger. R. **121,** 184
Adipinsäure-Hexamethyl-diamin, Beauvalet und Champetier. R. **121,** 177
Akryl-Gummiarten, Owen. R. **121,** 116
Adsorption, zur Theorie der —. III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung, Hüttig, Theimer u. Mehlo. **O. 121,** 50
— von H_2O, Beeck, Givens und Ritschie. R. **121,** 110
Adsorptionstheorien, zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren —, Theimer. **O. 121,** 54
Algarobillatannin, Louriet u. Salas. R. **121,** 119
Aliphatische Verbindungen, Mumford und Phillips. R. **121,** 108
Alkaloidchemie, Fortschritte der — 1923, Boit. B. **121,** 102
Aminoverbindungen, Wasserstoffbrückenbindung und chromatische Trennbarkeit, Hoyer. **O. 121,** 121
Amylose-Komplexe, Katzbeck u. Kerr. R. **121,** 175
Analytische Chemie, I und II, Hoppe. B. **121,** 169
Anorganisch-chemisches Praktikum, Einführung in das —, Jander und Wendt. B. **121,** 168
Atomkerne, die Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen und für —, Auerbach. **W.K. 121,** 162
Austausch-Adsorptionen, Bersin u. Loheyde. R. **121,** 172
Azetylen und Kohlenoxyd, Reppe. B. **121,** 96

Bakterien, Kölbel. R. **121,** 183
Ballclay, Endell. R. **121,** 108
Baumwollfaser, Wakeham. R. **121,** 179
Baumwollsamenproteinfaser, Arthur u. Many. R. **121,** 179
Baumwoll-Zellulose, zur Kenntnis der Zellulosefasern. 15. Mitt.: Zur Umsetzung von — mit NaOH. 16. Mitt.: Zur Kenntnis der Baumwoll-Faser, Lauer. **O. 121,** 33, 36
Bauxite, Karsulin, Tomic und Lahody. R. **121,** 172
Benetzbarkeit, die — und einige Methoden zu ihrer Messung, Schultze. **O. 121,** 57
Benetzung, Haul. R. **121,** 110
Benzothiazyldisulfid, Throdahl. R. **121,** 112
Bierhefe, die — und ihre Verwertung, Vogel. B. **121,** 106
Biologische Brennerei-Betriebskontrolle, Macher. B. **121,** 106
Bitumen, die Eigenschaften der Asphalt-—, (The Properties of Asphaltic Bitumen), Pfeiffer. B. **121,** 171
Blutgerinnung, Elias. R. **121,** 119

— Lecannelier und Vivaldi. R. **121**, 119
— Lecannelier und Hermansen. R. **121**, 119
Brönstedt, J. N. †, Bell. R. **121**, 108
Butadienpolymerisate, Marvel u. Williams. R. **121**, 176
Butadien-Styrol, Hart und Meyer. R. **121**, 176

Chemie, Einführung in die — auf einfachster Grundlage, Tust und Schimmels. B. **121**, 101
Chemie-Lexikon, Römpp. B. **121**, 101
Chlorkautschuk, Riou und Pibarot. R. **121**, 176
Chloroplasten, Granick und Porter. R. **121**, 182
Chromatographische Trennbarkeit, (Aminoverbindungen) Wasserstoffbrückenbindung und —, Hoyer. **O. 121**, 121
Chromosomen, Newcomer und Wallace. R. **121**, 182
— Pfeiffer. R. **121**, 119

Deformationsprozesse bei Polymerisaten, zur Frage der Behandlung stationärer —, Scheele und Timm. **O. 120**, 103
Diazo- u. Nitroverbdg., Hodgson, Norris u. a. R. **121**, 109
Dielektrische Erscheinungen, Würstlin. **O. 120**, 84
Diffusion in Schichten, Bückle und Keil. R. **121**, 173
Dipolmomente, Tabelle elektrischer —. (Tables of Electric Dipole Moments). Wesson. B. **121**, 100
Dodecylamin, Gaudin und Bloecher, R. **121**, 109

Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung, Müller. **O. 120**, 119
Elastomere, Hauser. R. **121**, 114
— Diffusion in —, Barrer. **O. 120**, 177
Elektrische Felder, Emde. B. **121**, 169
Elektrodynamik, Vorlesungen über Theoretische Physik, Sommerfeld. B. **121**, 98
Elektrokapillarität, Daguerre de Oliveras. R. **121**, 120
Elektrokinetische Transformation, über —, Auerbach. **W. K. 121**, 162
Elektrolytkoagulation, Tezak, Matijević u. a. R. **121**, 173
Elektronenmikroskop, das —, Rühle. B. **121**, 103
Elektronen-Mikroskopie, Eyckoff. B. **121**, 103
— v. Borries. B. **121**, 103
— Kinder. R. **121**, 184
Elektro-osmotische Erscheinungen im Wechselfeld, Beiträge zu den —, László. **O. 121**, 157
Emulsionspolymerisation, Kolthoff u. Youse. R. **121**, 177
Ermüdungsprüfer, Roseveare und Waller. R. **121**, 180
Erythrozyten, Vonwiller und Brumann. R. **121**, 183
Escherichia coli, Eisenstark und Clark. R. **121**, 183

Färbung, Rhodamin B, Waldheim. R. **121**, 183
Faserproteine und Aminosäuren, über die Reaktion von 1,3 Difluor- 4,6-dinitrobenzol mit —. 1. Mitt., Zahn. **O. 121**, 39
Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen. Diskuss. Tagg. Marburg 1950. Vollinhaltliche Wiedergabe einschließlich Diskussionsbemerkungen. Bd. **120**
Fließen, über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des nicht-Newtonschen — bei Kettenpolymerisaten und ihrem Einfrierbereich, Scheele und Timm. **O. 121**, 144
Flotation, Schuhmann und Prakash. R. **121**, 120
Fluoresceinfarbstoffe von —, Fiala. R. **121**, 181
Fluoreszenz, Stockinger. R. **121**, 182
Fluoreszenzspektrum, Förster. R. **121**, 172
Follikelhormone, Purr. R. **121**, 183

Gasdurchlässigkeit v. Filmen, Simril u. Hershberger. R. **121**, 119
Gas-Metall, das —. Physikalisches Verhalten. Nikuradse und Ulbrich. B. **121**, 170
Galvanische Niederschläge, Erdmann. R. **121**, 173
Glas, freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit von —, Ramsauer. **O. 121**, 71
Gelatine, Asperger. R. **121**, 175
Glasfäden, Swatlow. R. **121**, 118
Glutaminsäure, Rauen und Wolf. R. **121**, 109
Grenzflächen, Sager. R. **121**, 173
Grenzflächenspannung, v. Stackelberg und Heintze. R. **121**, 173
Gummi bei Straßenbau, Shelburne u. Sheppe. R. **121**, 116
Gummi-Prüfmethoden, Späth. R. **121**, 115

Histologische Färbung, Schümmelfelder u. Pfennings. R. **121**, 183
Hochmolekulare Naturstoffe, polarographische Charakterisierung —, Pfeil und Kanngießer. **W. K. 121**, 77
— Fluorverbdg., Graulich. R. **121**, 178
Hochpolymere, Chemie der —. (High Polymer Chemistry), Spenn. B. **121**, 170
— Orientierungszustände in —, Kast. **O. 120**, 170
— Ultraschallgeschwindigkeit in —, Natta u. Baccaredda. **O. 120**, 190
— Körper, optische Anisotropie — Orientierung — kristalliner Anteil in —, Stuart. **O. 120**, 57
— Stoffe, Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen —, Kratky. **O. 120**, 24
— Physik der —, Robinson. B. **121**, 95
Humus, Long. R. **121**, 120
Hydrierung von Ketonen, Kindler, Schärfe und Henrich. R. **121**, 172

Isobutylen, Plesch. R. **121**, 178
Isoporen, Conwell, Roeser und Tobolsky. R. **121**, 176

Jones-Ray-Effekt, Coolidge. R. **121**, 173

Kalium, Quarterman und Primak. R. **121**, 173
Karboxylgruppe, Krajcinovic. R. **121**, 182
Katalytische Systeme, Taylor. R. **121**, 111

Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des Sols, eine Mikroküvette zur Messung der —, Tschapek und Ruhstaller. **O. 121,** 74
Kautschuk-Fraktionierung, Belmas. R. **121,** 116
— Kunstk./Ruß, Kolthoff und Kahn. R. **121,** 113
— Relaxation, Boström. R. **121,** 114
— -Struktur, Salomon. R. **121,** 115
— synth., Tieftemp., Konrad und Becker. R. **121,** 115
— McGavack und Lundstedt. R. **121,** 177
— (Vernetzung), Flory, Rabjohn und Shafter. R. **121,** 176
Kieselgure, Teichner. R. **121,** 111
Knitterfestigkeit, Gutmann. R. **121,** 180
Kolloidelektrolytlösungen, über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in —, Lange. **O. 121,** 66
Kopräzipitation, Tezak. R. **121,** 172
Kunststoffe, Kruse. R. **121,** 118
Kunststoffe-Mikroskopie, Vieweg und Moll. R. **121,** 180

Latexfäden, Vial. R. **121,** 179
Leukozyten, Philipsborn. R. **121,** 182
Lichtstreuung, kohärente — im festen Körper, Peterlin. **O. 120,** 75
Lymphozyten, Brenner. R. **121,** 183

Makromolekulare Systeme, Bestimmung des kristallinen Anteils in — auf röntgenographischem Wege, Hermans. **O. 120,** 3
— Verbindungen, Champetier. B. **121,** 96
Makromoleküle, Girard, Abadie u. a., R. **121,** 118
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, Sirk. B. **121,** 101
Medizinische Chemie, Vering. B. **121,** 106
Membranfilteroberfläche, elektronenmikroskopische Abbildung von —. Hansmann und Pietsch. R. **121,** 101
Metallanalyse, rationelle — Cohen. B. **121,** 102
Metalloberflächen, Faasch. Rein u. a. R. **121,** 173
Metallpulver, Raub und Plate. R. **121,** 183
Methakrylsäuremethylester, Foster. R. **121,** 178
Mikroskop, das —. Seine wissenschaftlichen Grundlagen und seine Anwendung, Ehringhaus. B. **121,** 104
— die Grundlagen der Theorie des —, Michel. B. **121,** 104
Mizellen und Röntgenstrahlen, Philippoff. R. **121,** 111
Molekül und Aufbau der Materie, Wagner. B. **121,** 97
Montmorillonit, Teichner. R. **121,** 108
— Escard, Mering u. a. R. **121,** 108
Myosinfilme, Schauenstein und Treiber. R. **121,** 180

Neopren, Neal. R. **121,** 115
Nerven Coronini. R. **121,** 181
Netzmittellösungen, Benetzungsgeschwindigkeit, Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung — und der—. Lange. **O. 121,** 130
Nitrozellulose, Münster. R. **121,** 118
Nomographie, praktische —, Dierks und Euler. B. **121,** 105

Oberflächenaktive Subst., Scholberg. R. **121,** 110
Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, Löwe. B. **121,** 104
Organische Verbindungen, die systematische Identifizierung —. (The Systematic Identification of Organic Compounds). Shriner u. Fuson. B. **121,** 170

Paramagnetische Oxyde, Selwood u. Davies. R. **121,** 111
Patentberichte: Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren, Waeser. **P. B. 121,** 81
— Patentgebrauchsmuster, zum derzeitigen Stand des — und Warenzeichenrechtes in Deutschland, Reitstötter. **P. B. 121,** 88
— Flüssigkeitsfiltration, Waeser. **P. B. 121,** 165
Pektinstoffe, zur viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung von — in wäßriger Lösung, Schmidt. **O. 121,** 151
Perfluoropentane, Rohrback und Cady. R. **121,** 172
Periodische Fällungen, Veil. R. **121,** 174
Phenolharze, Hultzsch. B. **121,** 95
Photographischer Entwickler, Rzymkowski. R. **121,** 184
Plasmaproteine, Alberty. R. **121,** 181
Plastische Massen, Handbuch der —. Handbook of Plastics, Simonds, Weith und Bigelow. B. **121,** 171
Plastisole, Partridge und Jordan. R. **121,** 117
Polyurethane, Höchtlen. R. **121,** 178
Polyvinylchlorid, Thinius. R. **121,** 178
Proteinämie, Lobo, Onell und Leyton. R. **121,** 119
Proteine, Klotz und Urquhardt. R. **121,** 182
Pufferlösung, Fricke und Leonhardt. R. **121,** 112

Quantenphysik, Einführung in die —, Teichmann. B. **121,** 97
Quellung, Münster. **O. 120,** 141

Rheologie, Deformation und Fließen, eine elementare Einführung in die theoretische —, Reiner. B. **121,** 100
— über die Anwendung der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel in der —, Scheele und Timm. **O. 121,** 140
Ruß, thixotr. in Gummi, Mullins. R. **121,** 113
Ruß in Kautschuk, Widerstand, Sperberg, Popp u. a. R. **121,** 114
— Verstärkung, Braendle. R. **121,** 114
Ruße, Oberfl., Schaeffer u. a. R. **121,** 109

Saponinextrakte, Castañeda. R. **121,** 119
Schilddrüse, Baumann. R. **121,** 183
Schlackenwolle, Koch. R. **121,** 118
Schwefelhydrosole, Kerker und La Mer. R. **121,** 112
Schwere-Flotation, Thunaes u. Spedden. R. **121,** 120

Serumeiweiß, Westphal. R. **121**, 109
Silberjodid-Rauch, Trillat und Laloeuf. R. **121**, 174
Silikone, Nowak. R. **121**, 115
Siliciumtetrachlorid, Schumb und Stevens. R. **121**, 108
Stärkeprodukte, Möller. R. **121**, 175
Statistische Thermodynamik, Statistical Thermodynamics, Fowler und Guggenheim. B. **121**, 98
Strukturmechanik, Ein Beitrag zur Physik der Kolloide, Umstätter. B. **121**, 99
Styrolpolymerisation, Farkas und Passaglia. R. **121**, 179
„Subcutis", Mercer, Lindberg u. a. R. **121**, 119
Sulfitzellstoff-Ablaugen, Vogel. B. **121**, 105
Superester, Youngson und Melville. R. **121**, 179

Tagungsbericht: Marburger Diskuss. Tg. 15.—16. Mai 1950 s.: Fester Zust. d. hochpol. Subst. Bd. **120 T.**
— Internationaler Kongreß f. Elektronenmikroskopie in Paris v. 14.—22. Sept. 1950, Möllenstedt. **T. 121**, 163
— Trennungs-Chromatographie, Bioch. Soc. London 1948, Thiele. **T. 121**, 92
— Disk. Far. Soc. London 1949, Kristall-Wachstum, Hentschel. **T. 121**, 93
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, D'Ans und Lax. B. **121**, 105
— physikalisch-chemisches —, Staude. B. **121**, 100
Temperaturen und Drucke, die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen —, Janecke. B. **121**, 169
Textilchemie, Einführung in die —, Hartsuch. B. **121**, 105
Thermodynamik, chemische. (Chemical Thermodynamics). Rossini. B. **121**, 169
Thermodynamische Kenngrößen, die Abschätzung —, insbesondere bei binären Lösungen, aus dielektrischen Messungen, Müller. **W. K. 121**, 79
Thrombin, Wöhlisch. R. **121**, 181
Tonminerale, Gruner. R. **121**, 108
Traganth, Gralén und Kärrholm. R. **121**, 111
Transformationsintervall, das —, Jenckel. **O. 120**, 160

Ultraschall, über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol. VIII. Mitt. Über die Wirkung von —-wellen auf die Kolloide, Sata, Okuyama und Chujo. **O. 121**, 46
— der — und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik, Bergmann. B. **121**, 104
— Zellulose, Morehead. R. **121**, 180
Ultraschallerzeuger, Ribeiro und de Arruda. R. **121**, 120

Vernetzung, (Kautschuk), Flory, Rabjohn und Shaffer. R. **121**, 176
Vinylazetat, Kwart, Broadbent u. a. R. **121**, 177
Vinylchlorid, Barton und Mugdan. R. **121**, 174
Vinylverbindungen, Sully. R. **121**, 178
Virus, Geflügelpest, Schäfer, Schramm und Traub. R. **121**, 182
Viskose-Reyon, Untersuchung der Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von Mantel und Kern bei —, Hermans. R. **121**, 180
Viskositätsveränderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentration, Prakash und Nath-Saxena. **O. 121**, 147
Vitamin D_2, D_3, Auhagen und Kollstede. R. **121**, 183

Wasserdampf-Durchtritt, Filme, Newns. R. **121**, 109
Weichmacher, Dyson. R. **121**, 117
Weichmacherprobleme, Schmidt und Stoeckhert. R. **121**, 117
Werkstoffkunde, allgemeine — Stäger. B. **121**, 101
Wolle I., Stevens, Whewell und Bradley. R. **121**, 181
Wurzelhaare, Frey-Wyssling und Mühlethaler. R. **121**, 182

Yerzley-Oszillographen, Baldwin. R. **121**, 115

Zahnfleisch, Helwig und Menke. R. **121**, 182
Zähne, über elektronenmikroskopische Abbildung lebender — mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens, Mennenöh u. Fahnenbrock. **O. 121**, 155
Zellkern und Vererbung, Huss und Pfeiffer. B. **121**, 106
Zellstoffnitrate, Zapf. R. **121**, 112
Zellulose u. radioakt. Zn, Borgin u. Stamm. R. **121**, 112
— als Füllstoff, Goodloe u. McMurtie. R. **121**, 116
— Ultraschall, Morehead. R. **121**, 180
— I, II, Entwistle, Cole u. a. R. **121**, 175
Zellulosefäden, röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermannsschen Hydrat-—, Kratky, Porod und Treiber. **O. 121**, 1
Zellulosefasern, über den Streckvorgang bei künstlichen —, Hermans und Kast. **O. 121**, 21
— u. Flüssigkeiten, Stamm und Tarkow. R. **121**, 118
— zur Kenntnis der —. 17. Mitt. Die Dichte von Zellulosefasern. 18. Mitt. Die Wärmetönung bei der Bildung der Zellulose-Hydrate I und III, Lauer. **O. 121**, 135, 137
Zellulosenitrate, Mohr. R. **121**, 112
Zeolithe, Barrer. R. **121**, 108

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4–5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

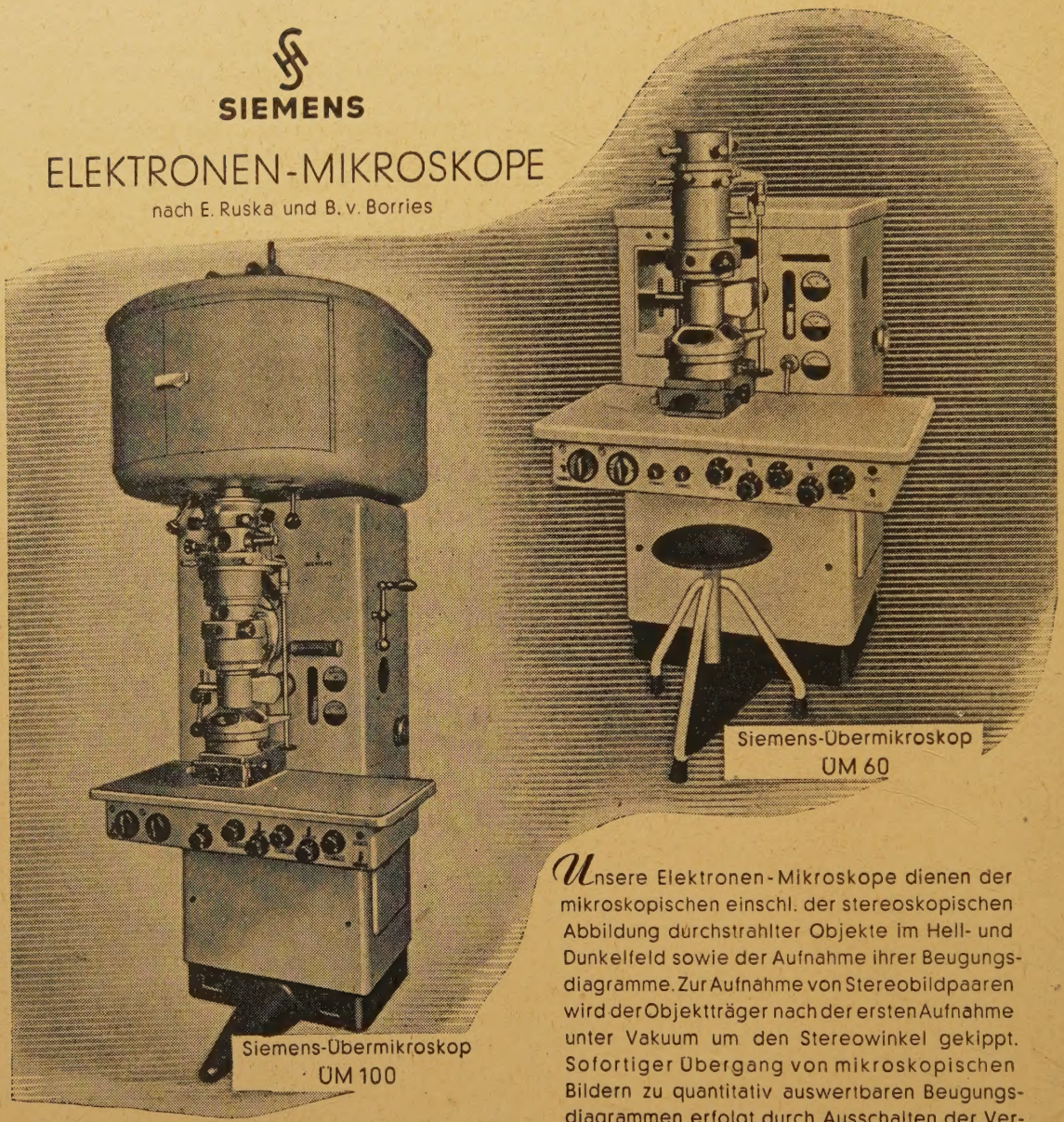
Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

SIEMENS

ELEKTRONEN-MIKROSKOPE

nach E. Ruska und B. v. Borries



Siemens-Übermikroskop
ÜM 60

Siemens-Übermikroskop
ÜM 100

Unsere Elektronen-Mikroskope dienen der mikroskopischen einschl. der stereoskopischen Abbildung durchstrahlter Objekte im Hell- und Dunkelfeld sowie der Aufnahme ihrer Beugungsdiagramme. Zur Aufnahme von Stereobildpaaren wird der Objektträger nach der ersten Aufnahme unter Vakuum um den Stereowinkel gekippt. Sofortiger Übergang von mikroskopischen Bildern zu quantitativ auswertbaren Beugungsdiagrammen erfolgt durch Ausschalten der Vergrößerungslinsen.

Die Elektronenbilder können auf einem Leuchtschirm von 100 mm Ø durch drei große Fenster beobachtet werden. Zur besseren Beurteilung der elektronenoptischen Scharfeinstellung kann eine 5 fach vergrößernde Fernrohrlupe mit weitem Gesichtsfeld vor jedes dieser Fenster geschwenkt werden. Zur raschen Aufnahme von Bildreihen dient eine Kammer, in die wahlweise eine Wechseleinrichtung für 12 Platten $6^1/_2 \times 9\ cm^2$ oder eine Normalfilmkasette für 36 Bilder $2{,}4 \times 3{,}6\ cm^2$ eingesetzt werden kann.

TECHNISCHE DATEN	ÜM 100	ÜM 60
Strahlspannung einstellbar auf . . .	40, 60, 80 und 100 kV	40, 50 und 60 kV
Auflösung bei geeigneten Objekten	2 ··· 3 mμ	3 ··· 5 mμ
Elektronen-optische Vergrößerung .	25 : 1 bis 100000 : 1	300 : 1 bis 30000 : 1

SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT

WERNERWERK FÜR MESSTECHNIK

Mik 5